

Wechselwirkung ferroelektrischer Domänenwände mit geladenen und ungeladenen Defekten

Vom Fachbereich Material- und Geowissenschaften
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur

(Dr.-Ing.)

angenommene Dissertation von

Dipl.-Ing. Thomas Utschig

aus Bensheim an der Bergstraße

Referent:

Prof. Dr. Jürgen Rödel

Koreferent:

Prof. Dr. Heinz von Seggern

Tag der Einreichung:

3. Februar 2005

Tag der mündlichen Prüfung:

05. April 2005

Darmstadt 2005

D17

Diese Arbeit wurde im Fachbereich Material- und Geowissenschaften der Technischen Universität Darmstadt, Fachgebiet Nichtmetallisch-Anorganische Werkstoffe unter der Leitung von Prof. Dr. Jürgen Rödel und unter der Betreuung von Priv.-Doz. Dr. Doru Constantin Lupascu in der Zeit von Februar 2002 bis Januar 2005 angefertigt.

Danksagungen

Herrn Prof. Dr. Jürgen Rödel möchte ich für die Ermöglichung dieser Doktorarbeit sowie für seine Unterstützung Dank sagen.

Ebenfalls danke ich Herrn Priv.-Doz. Dr. Doru Constantin Lupascu für seine außergewöhnliche Betreuung, die nicht zuletzt meine Selbständigkeit förderte.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Heinz von Seggern für die Übernahme des Koreferats.

I would like to thank Prof. Dr. Vladimir Ya. Shur and his Ferroelectric Laboratory team, especially Mr. Ivan S. Baturin, Dr. Eugene I. Shishkin and Dr. Ekaterina V. Nikolaeva, for the supervision during my research in Ekaterinburg and for providing excellent single-crystalline samples.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Ralf Müller und Herrn David Schrade vom FB Mechanik für die Finite-Elemente-Modellierungen.

Herrn Jochen Korzer und seinem Werkstatt-Team danke ich für die hervorragenden Arbeiten. Mein besonderer Dank gebührt Michael Weber, der alles reparieren kann, was einmal mit Elektrizität funktioniert hatte!

Den Herren Dr. Ulrich Stiefel, Herbert Hebermehl, Emil Aulbach, Thorsten Schlegel und Dr. Sergio Luis dos Santos e Lucato (University of California at Santa Barbara) danke ich für die technische Unterstützung.

Allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Nichtmetallisch-Anorganische Werkstoffe danke ich für das angenehme Arbeitsklima und die gute Zusammenarbeit.

I would like to thank Prof. Dr. T. Pradeep for his encouragement to do research, for the interesting discussions not only about science and the good time I had in the Department of Chemistry and RSIC at IIT Madras.

Ich danke der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Förderung dieser Arbeit.

Meiner Schwester Jeanette, meinen Eltern Ulrike und Frank sowie meiner Frau Dr. Elena Groznaya danke ich für ihre Liebe, Geduld und unermüdliche Unterstützung.

Schließlich danke ich allen, die meine Doktorarbeit gefördert oder mich sonst dabei unterstützt haben und hier nicht namentlich erwähnt wurden.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Werkstoffe	5
2.1	Ferroelektrika	5
2.1.1	Dielektrika	5
2.1.2	Piezoelektrizität	7
2.1.3	Pyroelektrizität	7
2.1.4	Ferroelektrizität	8
2.1.5	Kopplung thermischer, elektrischer und mechanischer Eigen- schaften	9
2.1.6	Phasenübergänge	11
2.1.7	Ferroelektrische Domänen	14
2.2	Defekte	15
2.3	Alterung, Entalterung	16
2.4	Gadolinium-Molybdat (GMO)	17
2.4.1	Kristallstruktur	17
2.4.2	Anwendungen	20
2.5	Stöchiometrisches Lithium-Niobat (SLN)	23
2.5.1	Kristallstruktur	23
2.5.2	Anwendungen	24
3	Experimentelle Methoden	27
3.1	Probenpräparation	27
3.1.1	Gadolinium-Molybdat (GMO)	27
3.1.2	Stöchiometrisches Lithium-Niobat (SLN)	27
3.2	Kristallwachstumsdefekte	29
3.3	Nachträglich erzeugte Defekte	31
3.3.1	Elektrodendefekte	31
3.3.2	Mechanische Defekte	32

3.3.3	Aufbringen feldreduzierender Defekte	35
3.4	Polarisationsmikroskopie	35
3.5	Akustische Emission	36
3.6	Ferroelektrische Barkhausen-Pulse	38
3.7	Elektrische Belastungsformen	39
3.7.1	Entalterung fast perfekter GMO-Einkristalle	40
3.7.2	Entalterung und Alterung von GMO-Einkristallen	41
3.7.3	Mechanische Defekte in GMO-Einkristallen	42
3.7.4	Elektrodendefekte in GMO-Einkristallen	42
3.7.5	Umpolen von SLN-Einkristallen	43
4	Ergebnisse und Diskussion	45
4.1	Betrachtungen zu Alterung und Entalterung	45
4.2	Gadolinium-Molybdat (GMO)	48
4.2.1	Entalterung fast perfekter GMO-Einkristalle	48
4.2.2	Entalterung von GMO mit Kristallwachstumsdefekten	54
4.2.3	Alterung von GMO mit Kristallwachstumsdefekten	55
4.2.4	Wechselwirkung mit eingewachsenen Kristalldefekten in GMO	59
4.2.5	GMO-Einkristalle mit nachträglich eingebrachten Defekten	63
4.2.6	Finite-Elemente-Modellierung von GMO-Einkristallen	77
4.2.7	Orthogonales Domänensystem in GMO	83
4.3	Stöchiometrisches Lithium-Niobat (SLN)	86
4.3.1	Umpolen von SLN-Einkristallen	86
4.3.2	Entalterung von SLN-Einkristallen	92
5	Zusammenfassung	95
	Literaturverzeichnis	97
	Verwendete Abkürzungen und Symbole	105

Kapitel 1

Einleitung

Ferroelektrika finden heute in vielen Bereichen der Technik Anwendung. Den größten Marktanteil haben dabei bei weitem piezoelektrische Anwendungen, die den direkten oder inversen (reziproken) Piezoeffekt ausnutzen (mechanisch-elektrische oder elektro-mechanische Energieumsetzung). Hierbei handelt es sich um Massenanwendungen, bei denen der Preis eine entscheidende Rolle spielt. Die am häufigsten eingesetzten Materialsysteme sind daher gepolte Keramiken auf Basis von Blei-Zirkonat-Titanat (PZT) [1].

Damit lassen sich vor allem im Automobilbau Sensoren verwirklichen, z.B. Beschleunigungssensoren, die mit einer seismischen Masse vor einem Piezoelement das Klopfen im Motor verhindern oder den Airbag zünden, Reifendrucksensoren oder Ultraschallaktoren und -sensoren in Stoßfängern, die über die Laufzeit eines Ultraschallpulses beim Parken den Abstand zu Hindernissen anzeigen. Aktoren werden z.B. auch in Kraftstoffeinspritzsystemen von Verbrennungsmotoren, als Positionierelemente mit Nanometerauflösung u.a. für atomar auflösende Tastmikroskope, als Ultraschallelemente für Reinigungsbäder und Sonare (Echolote) oder als Motoren und Pumpen verwendet.

Aktive Systeme beinhalten Sensoren, Regler und Aktoren, um Schwingungen und Vibrationen zu dämpfen und werden z.B. im ICE oder in Autodächern zur Schallunterdrückung eingesetzt. In adaptiven Systemen mit Anwendungen in der Luft- und Raumfahrt sind Sensor und Aktor in der Struktur integriert [2].

Ferroelektrische Materialien sind auch aufgrund ihrer optischen Eigenschaften einsetzbar: als sogenannte Page-Composer, in einkristalliner Form als holographische Speicher oder in der integrierten Optik als Schalter, Modulatoren oder optische Verstärker (v.a. Lithium-Niobat (LN, LiNbO_3), Ammonium-Dihydrogen-Phosphat (ADP, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$), Kalium-Dihydrogen-Phosphat (KDP, KH_2PO_4), Blei-Lanthan-Zirkonat-Titanat (PLZT, $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x(\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{O}_3$) [3, 4, 5]. Ein weiteres großes An-

wendungsfeld sind frequenzselektive Filter und Resonatoren in der Kommunikations- und Nachrichtentechnik. Durch Ausnutzung orientierungsabhängiger Schallgeschwindigkeitsunterschiede können solche Bauteile durch Variation der Domänenbreite innerhalb einer gewissen Bandbreite auf eine gewünschte Frequenz abgestimmt werden [6].

Die in der Anwendung auftretenden Probleme bestehen zuerst im Bauteildesign, da sowohl einkristalline als auch keramische ferroelektrische Werkstoffe in der Regel spröde sind und deshalb das Auftreten von Zugspannungen unbedingt zu vermeiden ist. Weiterhin tritt vor allem bei zyklischer Belastung Degradation des Materials auf, die durch verschiedene Szenarien hervorgerufen wird [7].

Eine häufige Bauform ist der Multilagenaktor mit einer kammartigen Elektrodenstruktur, die meist aus einer wenige μm dicken polykristallinen Silber-Palladium-Schicht besteht. Solche Aktoren besitzen bis zu mehrere hundert PZT-Lagen einer Lagendicke von 20 - 50 μm , um eine ausreichend hohe elektrische Feldstärke bei moderaten angelegten elektrischen Spannungen zu erreichen. Problematisch sind die Bereiche am Ende einer jeden Elektrodenlage, weil hier im Betrieb feldfreies PZT-Material an solches mit angelegtem Feld grenzt, wodurch mechanische Spannungen auftreten, die zur Rissinitiierung führen [8, 9, 10].

Die meisten technisch relevanten Systeme werden in keramischer Form eingesetzt. Hierbei liegt ein polykristalliner Werkstoff mit zufällig orientierten Körnern und demzufolge uneinheitlichen mechanischen und elektrischen Randbedingungen, das einzelne Korn betreffend vor. Die Körner selbst weisen wiederum eine Unterstruktur mit Bereichen unterschiedlicher spontaner Polarisierung auf, sogenannten Domänen. Diese sind aufgrund der Kristallstruktur in festen Winkeln zueinander orientiert.

Als (ferroelektrische) Domänenwände (DW) werden die Bereiche zwischen den Domänen bezeichnet. Man unterscheidet vor allem 90° - und 180° -Domänenwände, es gibt auch andere DW-Typen, z.B. wenn die benachbarten Domänen Tetraederwinkel ($109^\circ 28'$) einschließen; diese treten aber seltener auf. In vielen Systemen wie PZT und BaTiO_3 treten mehrere DW-Typen auf.

Allein 180° -Domänenwände können rein ferroelektrischer Natur sein. Die daraus folgende Besonderheit dieses Wandtyps ist, daß hier keine Gitterverzerrungen und damit mechanische Verspannungen der Gitter in der Wand auftreten. Dadurch können 180° -Domänenwände sehr dünn sein ($< 10 \text{ nm}$) [11]. Alle anderen Domänenwandtypen sind mit einer Gitterfehlpassung verbunden. Die daraus resultierenden mechanischen Spannungen werden über eine größere Anzahl von Elementarzellen abgebaut.

Demzufolge sind diese Domänenwände deutlich dicker als 180° -Domänenwände.

Defekte können sowohl mechanisch als auch elektrisch als Feldinhomogenität mit einer Domänenwand wechselwirken. Das Umpolen der spontanen Polarisation eines im einfachsten Fall eindomänigen Zustands beginnt mit der Nukleation einer Domäne anderer Orientierung. Das Wachstum dieser neuen Domäne geschieht durch die Bewegung der Domänenwände weg von ihrem Zentrum. Dabei ist insbesondere unklar, welche Wechselwirkungsmechanismen sich zwischen Domänenwänden und verschiedenen Defekten ergeben. Diskontinuierliche Prozesse in Ferroelektrika wurden schon früh erkannt, doch ist eine Analyse der zugrundeliegenden mikroskopischen Mechanismen bisher nur unzureichend erfolgt.

In dieser Arbeit werden die Wechselwirkungen von ferroelektrischen Domänenwänden mit mechanischen und elektrischen Defekten untersucht. Dazu wurden möglichst einfache Materialsysteme ausgewählt. Beide untersuchten Werkstoffe, Gadolinium-Molybdat (GMO) und Lithium-Niobat (LN), besitzen aufgrund ihrer Kristallstruktur nur 180° -Domänenwände. GMO ist ein besonders gut geeignetes Modellsystem, in dem zweidomänige Zustände mit nur einer einzigen Domänenwand relativ leicht erzeugt werden können. Damit läßt sich die Wechselwirkung mit einem Defekt besonders gut untersuchen, weil zum einen keine Wechselwirkungen von Domänenwänden untereinander berücksichtigt werden müssen, zum anderen die Domänenwandbewegung eindimensional verläuft.

Die Wechselwirkungen mit verschiedenartigen Defekten wurden mit akustischen Emissions-Messungen und Messungen der Schaltströme (ferroelektrische Barkhausen-Pulse bei diskontinuierlicher DW-Bewegung) charakterisiert. Ergänzt wurden diese Messungen durch polarisationsmikroskopische Beobachtungen, bzw. digitale Videoaufzeichnungen.

Kapitel 2

Werkstoffe

Für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurden Werkstoffe in einkristalliner Form ausgewählt, die nur zwei Orientierungszustände der spontanen Polarisierung erlauben. Dadurch treten nur 180°-Domänenwände auf, die in sich selbst elektrisch neutral sind. In diesen Systemen können die Wechselwirkungsmechanismen mit Defekten überschaubar bleiben. Zum Beispiel kann es in solch einachsigen Werkstoffen nicht zum intrinsischen Klemmen der Domänenstruktur kommen, wie es für polyaxiale Ferroelektrika, z.B. KNbO_3 bekannt ist [12].

2.1 Ferroelektrika

2.1.1 Dielektrika

Wirkt auf einen elektrisch nichtleitenden Körper (Dielektrikum) ein elektrisches Feld ein, so verschieben sich die in dem Körper enthaltenen elektrischen Ladungen – er wird polarisiert. Die Polarisierung P (Cm^{-2}) eines isotropen Körpers erhält man unter der Einwirkung einer elektrischen Feldstärke E (Vm^{-1}) durch:

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E}, \text{ bzw. } P_i = \varepsilon_0 \chi_{ij} E_j. \quad (2.1)$$

Dabei gilt die Einsteinsche Summenkonvention, d.h. Summation über mehrfach auftretende Indizes ist impliziert. Der Tensor der dielektrischen Suszeptibilität χ_{ij} ist symmetrisch ($\chi_{ij} = \chi_{ji}$) und hat im allgemeinen sechs unabhängige Komponenten. Vorhandene Symmetrien des Materials können die Anzahl der unabhängigen Komponenten reduzieren. Die dielektrische Suszeptibilität stellt eine Materialeigenschaft des Dielektrikums dar. Auch die absolute Dielektrizitätskonstante oder Permittivität $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_0 \varepsilon_{rij}$ ist wie die relative dielektrische Permittivität ε_{rij} (auch dielektrische Konstante genannt) eine Materialeigenschaft und hängt mit der Suszeptibilität im

isotropen Fall wie folgt zusammen:

$$\chi = \varepsilon_r - 1 = \varepsilon/\varepsilon_0 - 1, \quad (2.2)$$

bzw. im anisotropen Fall

$$\chi_{ij} = \varepsilon_{ij}^r - \delta_{ij} = \varepsilon_{ij}/\varepsilon_0 - \delta_{ij}. \quad (2.3)$$

Beide Tensoren stellen die Beziehung zwischen dem Vektor der elektrischen Feldstärke E_i und der dielektrischen Verschiebung D_i (Cm^{-2}) dar:

$$D_i = \varepsilon_{ij} E_j = \varepsilon_0 \varepsilon_{ij}^r E_j = \varepsilon_0 E_i + P_i^{\text{ind}} \quad (2.4)$$

Dabei kann sich die *induzierte Polarisation* P_i^{ind} je nach Material aus verschiedenen Beiträgen zusammensetzen: Zum einen ist die elektronische Polarisation zu nennen, d.h. die Verschiebung der Elektronenhüllen gegen die Atomrümpfe, ferner die ionische Polarisation, bei der Ionen entsprechend ihrer Ladungen in verschiedene Richtungen verschoben werden. Weitere Effekte sind die Orientierungspolarisation, bei der dipolare Strukturelemente umorientiert werden und schließlich die Raumladungspolarisation, die durch Migration von beweglichen Ladungsträgern z.B. zu Korngrenzen hervorgerufen wird. Die charakteristischen Resonanzfrequenzen für die einzelnen Effekte sind entsprechend verschieden. Die Resonanzfrequenz der elektronischen Polarisation liegt bei 10^{15} Hz und damit im ultravioletten optischen Bereich. Ionische Polarisationsresonanzen bei 10^{13} - 10^{12} Hz liegen bereits im infraroten optischen Bereich. Dipolare Polarisationsresonanzen treten zwischen 10^{12} und 10^4 Hz auf. Die Resonanzen von Raumladungspolarisationen liegen je nach Ladungsträger-typ z.T. deutlich unter 10 - 10^{-3} Hz.

Elektrostriktion

Das Anlegen eines elektrischen Feldes führt auch zum Auftreten einer Dehnung, die quadratisch zur Stärke des elektrischen Feldes verläuft und somit unabhängig von der Polarität des Feldes ist. Sie wird *Elektrostriktion* genannt und tritt in allen Stoffen unabhängig von Aggregatzustand oder Kristallinität auf. Sie ist in der Regel um mindestens eine Größenordnung kleiner als der piezoelektrische Effekt, außer bei Ferroelektrika in der paraelektrischen Phase, wo die Elektrostriktion in die Größenordnung piezoelektrischer Dehnungen kommen kann (ungefähr $2 \cdot 10^{-3}$). Technisch nutzbar wurde die Elektrostriktion erst als es gelang, die Curietemperatur von PZT durch Zugabe von mindestens 9% Lanthan (PLZT) unterhalb die Raumtemperatur zu verschieben [13]. In sogenannten Relaxoren, zu denen auch die verschiedenen festen PLZT-Lösungen gehören, kann dieser feldinduzierte Piezoeffekt sehr groß sein [11].

2.1.2 Piezoelektrizität

Piezoelektrische Materialien können auch durch das Anlegen mechanischer Spannung X_{jk} (Nm^{-2}) eine Polarisationsänderung erfahren (direkter Piezoeffekt):

$$P_i = d_{ijk} X_{jk}. \quad (2.5)$$

Der *reziproke piezoelektrische Effekt* beschreibt die bei Einwirkung eines elektrischen Feldes auftretende Dehnung:

$$x_{ij} = d_{kij} E_k \quad (2.6)$$

Die beiden Effekte sind einander äquivalent, wie weiter unten in der Abhandlung der thermodynamischen Theorie gezeigt wird. d_{ijk} in Einheiten (C N^{-1}) ist ein Tensor 3. Stufe der piezoelektrischen Koeffizienten. Aus der Symmetrie des Spannungstensors $X_{jk} = X_{kj}$ folgt für den Tensor der piezoelektrischen Koeffizienten die innere Symmetrie $d_{ijk} = d_{ikj}$ und damit, daß von den 27 Koeffizienten nur 18 voneinander unabhängig sein können. Auch diese Zahl kann sich durch vorhandene Materialsymmetrien verringern.

Da in Kristallklassen mit Inversionszentrum sämtliche Komponenten eines Tensors 3. Stufe verschwinden, tritt in den 11 zentrosymmetrischen Kristallklassen sowie der Kristallklasse 432 der (lineare) piezoelektrische Effekt nicht auf, so daß er nur in 20 Kristallklassen existiert.

Der piezoelektrische Effekt wurde 1880 von Pierre und Jacques Curie an Seignettesalzkristallen ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – Natrium-Kalium-Tartrat-Tetrahydrat, auch Rochelle-Salz genannt; benannt nach Pierre de la Seignette, einem Apotheker aus La Rochelle) entdeckt.

2.1.3 Pyroelektrizität

Aus der Proportionalität von P und E folgt, daß die induzierte Polarisation bei Wegnahme des Feldes wieder verschwindet. Es gibt jedoch Kristalle, die aufgrund ihrer Symmetrie eine spontane Polarisation besitzen, d.h. eine Polarisation tritt auf, ohne daß ein elektrisches Feld auf sie einwirkt. Eine makroskopische spontane Polarisation ist nur in solchen Strukturen möglich, die durch eine singuläre polare Richtung ausgezeichnet sind. Kristalle mit mehreren polaren Achsen können wohl piezoelektrische Eigenschaften zeigen, müssen jedoch keine spontane Polarisation besitzen. Bedingung für das Auftreten einer spontanen Polarisation ist, daß die Kristallklasse eine Untergruppe der Curie-Gruppe (kontinuierliche Punktgruppe) ∞m ist. Damit entfallen alle inversionssymmetrischen Kristallklassen, alle kubischen, aber auch

Klassen wie 222 oder $\bar{4}$ etc. Übrig bleiben die zehn *polaren* oder *'pyroelektrischen'* *Kristallklassen* 1, m , 2, $mm2$, 3, $3m$, 4, $4mm$, 6 sowie $6mm$.

Die durch die spontane Polarisierung vorhandenen Ladungen an den polaren Enden eines solchen Kristalls werden jedoch durch adsorbierte geladene freie Teilchen oder durch freie innere Ladungsträger aufgrund der endlichen Isolation kompensiert, so daß sie nicht ohne weiteres feststellbar sind. Bei einer Temperaturänderung ändert sich jedoch der Wert der spontanen Polarisierung ($\Delta P_i = p_i \Delta T$) und diese zusätzliche Ladungsverschiebung kann als *pyroelektrischer Effekt* nachgewiesen werden. Der Effekt wurde 314 v.Chr. durch Teophrast am Tourmalin (Kristallklasse 3m) entdeckt und 1756 durch Aepinus am gleichen Material genauer untersucht [14].

Das Materialgesetz (2.4) für einen solchen Werkstoff enthält einen zusätzlichen Term für die spontane Polarisierung:

$$D_i = \varepsilon_{ij} E_j + P_i^s = \varepsilon_0 \varepsilon_{ij}^r E_j + P_i^s = \varepsilon_0 E + P_i^{\text{ind}} + P_i^s. \quad (2.7)$$

Keramische Materialien mit zufälliger Kornorientierung sind isotrop ($\infty\infty m$), was eine Punktsymmetrie beinhaltet und zeigen erst nach Ausrichten der einzelnen Polarisierungen der Körner durch ein starkes externes elektrisches Feld (oft bei erhöhten Temperaturen) in Richtung dieses Feldes eine makroskopische spontane Polarisierung sowie piezoelektrische Eigenschaften. Dieser Vorgang wird *Polung* genannt. Durch das Polen wird die Symmetrie von der einer Kugel zu der eines Kegels erniedrigt (∞m), und eine gepolte Keramik zeigt sowohl piezo- als auch pyroelektrische Eigenschaften.

2.1.4 Ferroelektrizität

Als ferroelektrisch (oder im russischen Sprachraum *seignetteelektrisch*) werden solche Kristalle bezeichnet, die eine singuläre polare Achse besitzen (die also pyroelektrische Eigenschaften aufweisen) *und* deren spontane Polarisierung durch Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes, analog zur Umkehr der Magnetisierung ferromagnetischer Kristalle durch ein äußeres Magnetfeld, umgekehrt werden kann. Eine typische ferroelektrische Hysterese ist in Abbildung 2.6 auf Seite 21 gezeigt. Viele Begriffe sind analog zur Terminologie magnetischer Werkstoffe, wie der Phasenübergang aus der höhersymmetrischen paraelektrischen in die ferroelektrische Phase bei der Curie-Temperatur T_c . Auch die bei abrupten Polarisierungssprüngen auftretenden Spitzen im zeitlichen Schaltstrom werden (ferroelektrische) Barkhausen-Pulse (BHP) genannt. Der erste, der auf die Analogie der dielektrischen Eigenschaften des Seignettesalzes zu den magnetischen der Ferromagnetika aufmerksam machte, war

Valasek 1921. Er kann somit als Entdecker der Ferroelektrizität bezeichnet werden [14].

In den meisten Ferroelektrika wird die Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Konstante oberhalb der Curie-Temperatur (also in der paraelektrischen Phase) durch das *Curie-Weiss'sche Gesetz* hinreichend genau beschrieben:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{C}{T - T_0} \quad \text{für } T > T_0 \quad (2.8)$$

C ist hier die Curie-Weiss-Konstante, T_0 die Curie-Weiss-Temperatur, für die gilt:

Ordnung des Phasenübergangs	Curie-Weiss-Temperatur
erste	$T_0 < T_c$
zweite	$T_0 = T_c$

Dabei kann ε_0 meist vernachlässigt werden, da es viel kleiner ist als der zweite Term in Gleichung 2.8, wenn T in der Nähe von T_0 liegt.

Der Ordnungsgrad n eines Phasenübergangs ist durch die Diskontinuität der n -ten partiellen Ableitung der Gibbs'schen freien Energie des Ferroelektrikums an der Curie-Temperatur gegeben. Demnach ändern sich Dehnung und spontane Polarisierung bei einem Phasenübergang zweiter Ordnung kontinuierlich, wogegen bei einem Phasenübergang erster Ordnung jeweils ein Sprung im Temperaturverlauf beider Größen auftritt (siehe Gleichung 2.12).

2.1.5 Kopplung thermischer, elektrischer und mechanischer Eigenschaften

Nach dem *ersten Hauptsatz der Thermodynamik* setzt sich eine infinitesimale Änderung der inneren Energie U (pro Einheitsvolumen) aus einer Änderung der Wärme dQ und der Arbeit dW (mechanische und elektrische) zusammen: $dU = dQ + dW$. Unter der Annahme, daß die Änderung reversibel ist, setzt der *zweite Hauptsatz* die Wärme Q mit der absoluten Temperatur T und der Entropie S in Verbindung ($dQ = TdS$), so daß:

$$dU = T dS + X_{ij} dx_{ij} + E_i dD_i \quad (2.9)$$

Aus den drei konjugierten Paaren von Variablen (T, S) , (X_{jk}, x_{jk}) , (E_i, D_i) lassen sich acht mögliche Kombinationen unabhängiger Variablen und demzufolge acht thermodynamische Potentiale formulieren. In den meisten Fällen wird experimentell unter isothermen Bedingungen gearbeitet, mit elektrischem Feld und mechanischer

Spannung als unabhängige Variablen. Daher ist es nützlich, die unabhängigen Variablen von (S, x_{ij}, D_i) nach (T, X_{ij}, E_i) zu transformieren. Das geschieht durch eine Legendre-Transformation von dU durch Hinzufügen des Terms $-TS - X_{ij}x_{ij} - E_iD_i$ zu U . Damit ergibt sich die *Gibbs'sche freie Energie*:

$$G = U - TS - X_{ij}x_{ij} - E_iD_i \quad (2.10)$$

und mit Gleichung 2.9 in differentieller Form:

$$dG = -S dT - x_{ij} dX_{ij} - D_i dE_i \quad (2.11)$$

Aus Gleichung 2.11 folgt:

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{X,E} \quad x_{ij} = -\left(\frac{\partial G}{\partial X_{ij}}\right)_{T,E} \quad D_i = -\left(\frac{\partial G}{\partial E_i}\right)_{T,X}, \quad (2.12)$$

wobei die tiefgestellten Variablen konstant gehalten werden. Diese drei Gleichungen repräsentieren die kalorimetrische, die elastische und die dielektrische Zustandsgleichung. Die totalen Differentiale von S , X und D lauten:

$$dS = \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{X,E}}_{C_p/T} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial X_{ij}}\right)_{T,E}}_{\text{Piezokalorischer Effekt}} dX_{ij} + \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial E_i}\right)_{T,X}}_{\text{Elektrokalorischer Effekt}} dE_i \quad (2.13)$$

$$dx_{ij} = \underbrace{\left(\frac{\partial x_{ij}}{\partial T}\right)_{X,E}}_{\text{Thermische Ausdehnung}} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial x_{ij}}{\partial X_{kl}}\right)_{T,E}}_{\text{Elast. Nachgiebigkeit}} dX_{kl} + \underbrace{\left(\frac{\partial x_{ij}}{\partial E_k}\right)_{T,X}}_{\text{Reziproker Piezoeffekt}} dE_k \quad (2.14)$$

$$dD_i = \underbrace{\left(\frac{\partial D_i}{\partial T}\right)_{X,E}}_{\text{Pyroelektrischer Effekt}} dT + \underbrace{\left(\frac{\partial D_i}{\partial X_{jk}}\right)_{T,E}}_{\text{Direkter Piezoeffekt}} dX_{jk} + \underbrace{\left(\frac{\partial D_i}{\partial E_j}\right)_{T,X}}_{\text{Dielektr. Permittivität}} dE_j \quad (2.15)$$

Da es keine Rolle spielt, in welcher Reihenfolge in gemischten partiellen Ableitungen differenziert wird, folgt z.B. aus den Gleichungen 2.12 und 2.14:

$$d_{kij}^{T,X} = \left(\frac{\partial x_{ij}}{\partial E_k}\right)_{T,X} = \left(\frac{-\partial^2 G}{\partial E_k \partial X_{ij}}\right) = \left(\frac{-\partial^2 G}{\partial X_{ij} \partial E_k}\right) = \left(\frac{\partial D_k}{\partial X_{ij}}\right)_{T,E} = d_{kij}^{T,E} \quad (2.16)$$

Reziproker Piezoeffekt Direkter Piezoeffekt

Gleichung 2.16 zeigt die Äquivalenz des direkten und reziproken Piezoeffekts. In vergleichbarer Weise kann gezeigt werden, daß der elektrokalorische Effekt dem pyroelektrischen thermodynamisch äquivalent ist, etc. Diese Übereinstimmungen folgen aus der Tatsache, daß die thermodynamischen Variablen nicht voneinander unabhängig sind. Für jedes der acht thermodynamischen Potentiale lassen sich je 27 *Maxwell-Relationen* wie Gleichung 2.16 aufstellen. Jede der partiellen Ableitungen

(Koeffizienten) in den Gleichungen 2.13 - 2.15 kennzeichnet einen physikalischen Effekt, wie in den Gleichungen 2.13 - 2.15 angegeben [15]. Nicht für alle thermodynamischen Potentiale sind alle Koeffizienten benannt. Für jede Potentialgleichung läßt sich eine 10x10 Matrix der Koeffizienten aufstellen, wobei aufgrund der Maxwell-Relationen nur 55 der 100 Elemente voneinander unabhängig sind.

Die Gleichungen 2.13 - 2.15 beinhalten nur lineare Effekte. Im Falle großer elektrischer Felder oder stark nichtlinearer Materialien wie es für ferroelektrische Materialien gegeben ist, müssen Terme höherer Ordnung hinzugefügt werden. Dazu wird die Annahme gemacht, daß die relevanten Zustandsgleichungen als Abweichungen von der Prototyp-Phase (paraelektrische Phase) durch Polynome ausgedrückt werden und die gleichen Polynome oberhalb und unterhalb des Phasenübergangs gelten [16]. Polynomiale Ausdrücke für thermodynamische Potentiale wurden von *Landau* eingeführt. *Landau*, *Ginzburg* und *Devonshire* entwickelten eine phänomenologische Theorie, der es gelingt, viele wichtige Eigenschaften von Ferroelektrika zu beschreiben, ohne auf den mikroskopischen Ursprung der Ferroelektrizität einzugehen.

Den größten Fortschritt bei der Beschreibung ferroelektrischer Phasenübergänge lieferte das aus der theoretischen Festkörperphysik stammende Konzept der *weichen Schwingungsmode* (engl. 'soft mode'), das nach gitterdynamischen Berechnungen von *Cochran* und *Anderson* Ende der 1950er entwickelt wurde. Das Potential für eine solche Schwingungsmode erhält durch anharmonische Beiträge mit Annäherung an die Curie-Temperatur eine solche Form, daß die Frequenz der betreffenden Mode gegen Null geht und die Schwingung bei T_c gewissermaßen in einer polaren Position erstarrt.

2.1.6 Phasenübergänge

Das geeignetste Potential zum Entwickeln einer polynomialen Zustandsgleichung ist die *elastische* Gibbs'sche Energie $dG_1 = -S dT - x_{ij} dX_{ij} + E_i dD_i$, da diese im Gegensatz zur Gibbs'schen freien Energie (siehe Gleichung 2.11) mit dD_i eine extensive Größe in differenzieller Form enthält. Die dielektrische Verschiebung ist als Meßgröße relativ leicht zugänglich. Die einfachste Situation für die Potenzreihenentwicklung läßt sich unter folgenden Annahmen realisieren:

- $D_1 = D$, d.h. Feld und Polarisierung verlaufen parallel
- alle mechanischen Spannungen sind gleich Null
- die nicht-polare Phase ist zentrosymmetrisch

Daraus läßt sich von der nicht-polaren Phase ausgehend G_1 sehr einfach in polynomialer Form ausdrücken:

$$G_1 = (\alpha/2)D^2 + (\beta/4)D^4 + (\gamma/6)D^6 + \dots \quad (2.17)$$

$$E = \frac{\partial G_1}{\partial D} = \alpha D + \beta D^3 + \gamma D^5 + \dots \quad (2.18)$$

$$\varepsilon^{-1} = \frac{\partial E}{\partial D} = \alpha + 3\beta D^2 + 5\gamma D^4 + \dots \quad (2.19)$$

Unter der Annahme, daß β und γ temperaturunabhängig sind, lassen sich Phasenübergänge erster und zweiter Ordnung beschreiben. Da γ aus Stabilitätsgründen (für $D \rightarrow \infty$) positiv sein muß, hängt der Ordnungsgrad des Phasenübergangs vom Vorzeichen von β ab.

Phasenübergänge zweiter Ordnung

Der Fall $\beta > 0$ ist in Abbildung 2.1 gezeigt. Für $\alpha > 0$ ($T > T_c$) ist nur ein Minimum bei $D = 0$ vorhanden, für $\alpha < 0$ ($T < T_c$) hat die Kurve der freien Energie ein Doppelminimum bei von Null verschiedenen Werten der dielektrischen Verschiebung. Der Verlauf der freien Energie für $\alpha = 0$ ist eine sehr flache Kurve, was bedeutet, daß schon eine sehr kleine Änderung des elektrischen Feldes eine sehr große dielektrische Verschiebung bzw. Polarisation hervorruft. Dies ist die phänomenologische Erklärung für die beobachteten sehr großen Werte der dielektrischen Konstanten am Phasenübergang. Es ist offensichtlich, daß P_s beim Nulldurchgang von α einen kontinuierlichen Phasenübergang (zweiter Ordnung) durchläuft (siehe Abb. 2.1, Mitte). Die Annahme, daß α in der Nähe der Curie-Temperatur eine lineare Funktion der

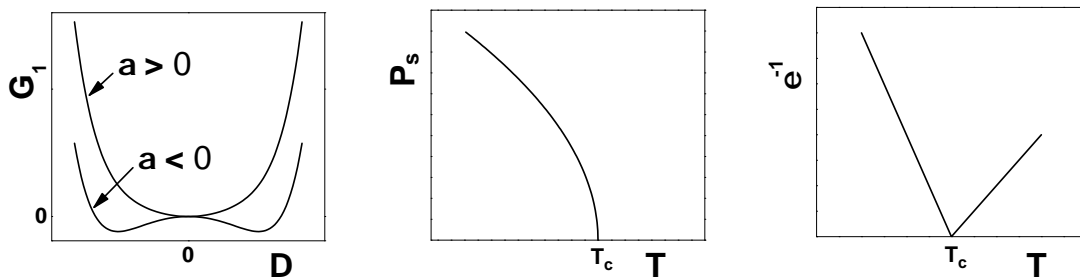


Abbildung 2.1: Qualitative Temperaturabhängigkeit von G_1 gegen D , P_s und ε^{-1} für Phasenübergänge zweiter Ordnung.

Temperatur ist, geht auf *Devonshire* zurück:

$$\alpha = \chi_0(T - T_c) = 1/\varepsilon^{X,T > T_c} \quad (2.20)$$

Mit Gleichung 2.18 für $D = P_s$ sowie $P_s \rightarrow 0$ folgt für $T < T_c$:

$$P_s^2 = \chi_0(T_c - T)/\beta \quad (2.21)$$

$$\text{und mit Gleichung 2.19} \quad 1/\varepsilon^{X,T} = \chi_0(T - T_c) + 3\beta P_s^2. \quad (2.22)$$

Einsetzen von Gleichung 2.21 in Gleichung 2.22 ergibt :

$$1/\varepsilon^{X,T < T_c} = 2\chi_0(T_c - T). \quad (2.23)$$

Die Steigung der reziproken Permittivität unterhalb T_c ist doppelt so groß wie oberhalb des Phasenübergangs (vergleiche Gleichung 2.20 mit Gleichung 2.23), wie auch in Abbildung 2.1 rechts gezeigt.

Phasenübergänge erster Ordnung

Ausgangspunkt ist auch hier die Devonshire-Annahme in Curie-Weiss-Form

$$\alpha = \chi_0(T - T_0), \quad (2.24)$$

nur daß hier T_0 Curie-Weiss-Temperatur genannt wird und von T_c verschieden ist. Da hier $\beta < 0$ ist, wird β durch $-\beta'$ ersetzt, und man erhält

$$G_1 = (\alpha/2)D^2 - (\beta'/4)D^4 + (\gamma/6)D^6 + \dots \quad (2.25)$$

und mit Gleichung 2.24

$$E = \frac{\partial G_1}{\partial D} = \chi_0(T - T_0)D - \beta'D^3 + \gamma D^5 + \dots \quad (2.26)$$

Der qualitative Verlauf ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Ein Phasenübergang erster Ordnung tritt auf, wenn G_1 und dessen erste Ableitung bezüglich D beide für einen von Null verschiedenen Wert von D gleich Null sind. Das ist zutreffend, wenn

$$(\chi_0/2)(T - T_0) - (\beta'/4)P_s^2 + (\gamma/6)P_s^4 = 0 \quad (2.27)$$

$$\text{und} \quad \chi_0(T - T_0) - \beta'P_s^2 + \gamma P_s^4 = 0 \quad (2.28)$$

beide zugleich erfüllt sind. Die Lösung lautet:

$$T = T_c = T_0 + (3/16)\beta'^2(\chi_0\gamma)^{-1}. \quad (2.29)$$

Oberhalb T_c gilt einfach die Devonshire-Annahme $1/\chi^{X,T} = \chi_0(T - T_0)$. Die Dielektrizitätskonstante ist nun endlich, aber dennoch unstetig. Unterhalb T_c trägt die spontane Polarisierung zur Permittivität bei, und der Sprung der Dielektrizitätskonstanten ist gekennzeichnet durch [17]:

$$\frac{\varepsilon_{T_c^+}}{\varepsilon_{T_c^-}} = 4. \quad (2.30)$$

Das Verhältnis der Steigung von $1/\varepsilon$ direkt unterhalb zu der direkt oberhalb von T_c ist -8 [16], wie in Abbildung 2.2 rechts skizziert. Da Phasenübergänge erster Ord-

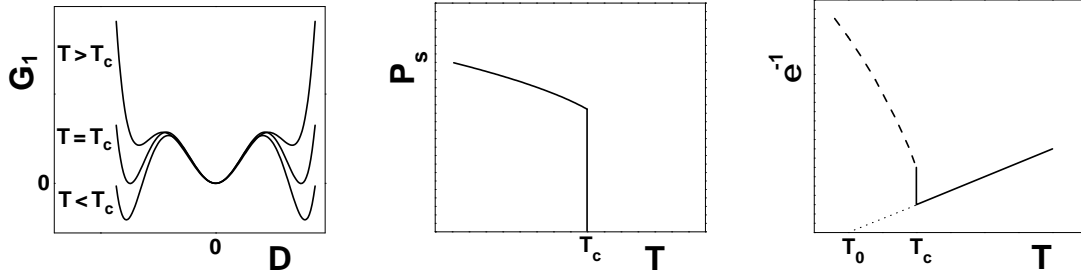


Abbildung 2.2: Qualitative Temperaturabhängigkeit von G_1 gegen D , P_s und ε^{-1} für Phasenübergänge erster Ordnung.

nung keine Singularität in einem thermodynamischen Potential widerspiegeln, kann die Tieftemperaturphase oberhalb von T_c als metastabile Phase existieren, ebenso wie die Hochtemperaturphase unterhalb von T_c metastabil vorliegen kann. Diese Fälle sind in Abb. 2.2 links als lokale, energetisch höhere Minima als das absolute Minimum skizziert. Dies führt häufig zu thermischen Hysteresen beim Durchlaufen des Phasenübergangs.

Die diskontinuierliche Änderung der Polarisierung verursacht eine Diskontinuität der Entropie, was eine latente Wärme bei T_c zur Folge hat.

2.1.7 Ferroelektrische Domänen

Die bisherige Betrachtung gilt für einen homogenen, idealen unendlich ausgedehnten ferroelektrischen Körper. Ein realer Kristall weist jedoch Imperfektionen und vor allem Oberflächen auf. Bei einer räumlichen Inhomogenität von D_i in Gl. 2.7 muß die freie Ladungsdichte ρ_{frei} die 1. Maxwell'sche Gleichung erfüllen:

$$\operatorname{div} \vec{D} = \rho_{frei} , \quad (2.31)$$

$$\text{so daß} \quad \operatorname{div} E_j = \frac{1}{\varepsilon_{ij}^r \varepsilon_0} (\rho - \operatorname{div} P_i^s) . \quad (2.32)$$

In einem idealen unendlichen Ferroelektrikum ist die spontane Polarisierung räumlich homogen, so daß $\operatorname{div} \vec{E} = \rho/\varepsilon\varepsilon_0$ wie in einem gewöhnlichen Dielektrikum ist. An der Oberfläche jedoch, wo \vec{P}_s gleich Null wird oder in der Nähe von Defekten, wo der Wert von \vec{P}_s von dem im übrigen Kristall abweicht, wirkt $\operatorname{div} \vec{P}_s$ als Quelle eines der spontanen Polarisierung entgegengerichteten depolarisierenden Feldes, welches durch

den Fluß freier Ladungen im Kristallinneren kompensiert werden kann:

$$\rho = \int_0^t \vec{\sigma} \cdot \vec{E} \, dt \quad , \quad (2.33)$$

mit $\vec{\sigma}$ als der elektrischen Leitfähigkeit des Kristalls. Freie Ladungen aus der Umgebung können auch dazu beitragen, das depolarisierende Feld an der Kristalloberfläche zu kompensieren, wobei dieser Prozeß meist noch langsamer als die Kompensation durch die Leitfähigkeit des Kristalles ist. Im Fall von Gadolinium-Molybdat (GMO) und Lithium-Niobat (LN), die beide eine sehr geringe elektrische Leitfähigkeit besitzen, können die an der Oberfläche eines homogen polarisierten Kristalls gebundenen unkompensierten Ladungen ein depolarisierendes Feld erzeugen, das für kurze Zeit sehr große Werte annehmen kann, da die Kompensation in einer weitgehend isolierenden Umgebung sehr langsam vonstatten geht.

Die elektrostatische Arbeit, die das depolarisierende Feld enthält, ist wie folgt definiert:

$$W = \frac{1}{2} \int E_i^{dep} D_i \, dV \quad (2.34)$$

Das Entstehen einer Domänenstruktur eines Kristalls beim Übergang in die ferroelektrische Phase hat energetische Gründe. Die Aufspaltung in Bereiche mit unterschiedlicher Richtung der spontanen Polarisation führt zu einer zusätzlichen Verringerung des Betrags der thermodynamischen Potentialfunktion. Durch die Aufspaltung in Domänen mit entgegengesetzter Orientierung der spontanen Polarisation wird das effektive Volumen des depolarisierenden Feldes verringert. Die Grenzfläche zwischen zwei Domänen wird Domänenwand (DW) genannt und ist eine kristallographische Zwillingsgrenze. Da eine gewisse Energie benötigt wird um sie zu erzeugen, ist die sich einstellende Domänenbreite das Gleichgewicht aus Minimierung des depolarisierenden Feldes und dem Aufbringen der Domänenwandenergie.

2.2 Defekte

Defekte in Kristallen sind im einfachsten Fall null-dimensional, also Punktdefekte wie Leerstellen oder Fremdatome, die mit dem Kristall nicht nur mechanisch, sondern je nach Ladung bezüglich des Gitters auch elektrisch wechselwirken. Versetzungen stellen eindimensionale Defekte dar. Zweidimensionale Kristallbaufehler sind Korngrenzen, Stapelfehler und Translationsgrenzen (u.a. Antiphasengrenzen). Im weitesten Sinne sind auch Domänenwände flächenhafte Kristalldefekte, weil sie kristallographisch betrachtet Zwillingsgrenzen darstellen. Dabei darf nicht außer Acht gelassen werden, daß der gestörte Kristallbereich einer Domänenwand eine

endliche Dicke besitzt, die davon abhängt, ob die Wand rein ferroelektrisch oder ferroelektrisch-ferroelastisch ist.

In dieser Arbeit wurde die Wechselwirkung von ferroelektrischen Domänenwänden mit verschiedenen Arten von Defekten untersucht. Dabei wurden sowohl mechanisch als auch elektrisch mit Domänenwänden wechselwirkende Defekte mit räumlichen Ausdehnungen von etwa 0,04 - 0,6mm in ferroelektrische Einkristalle ein- bzw. aufgebracht. Ferner wurden Einkristalle verwendet, die Kristallzuchtdefekte besaßen. Generell sind in GMO sowohl Versetzungen als auch Antiphasengrenzen vorhanden [18, 19]. Antiphasengrenzen enden oft an der Domänenwand [20]. Für diese zumindest ist nachgewiesen, daß sie sich mit der Domänenwand bewegen [21, 22], was auf deren Beweglichkeit Einfluß haben muß.

2.3 Alterung, Entalterung

Mit Alterung ('aging') und Entalterung ('deaging') werden *zeitabhängige* Änderungen in den Materialeigenschaften ohne äußeres Zutun bezeichnet, mit Ermüdung ('fatigue') und Erholung ('rejuvenation') dagegen die Änderung von Materialeigenschaften unter *externer zyklischer Belastung*. Alterung und Ermüdung bezeichnen in der Regel Verschlechterungen der Eigenschaften wie z.B. den Anstieg der Koerzitivfeldstärke in ferroelektrischen Einkristallen bzw. die Abnahme der schaltbaren Polarisierung in Piezokeramiken; Entalterung und Erholung bezeichnen entsprechend das Gegenteil.

Obwohl die in dieser Arbeit mit *Entalterung* bezeichneten Effekte der Verkleinerung der Koerzitivfeldstärke bzw. der Feldstärke des Schaltens eines bestimmten Kristallbereichs unter zyklischer elektrischer Belastung beobachtet wurden, ist es dennoch gerechtfertigt, sie als *zeitabhängige* Eigenschaftsänderung zu betrachten. Der Grund dafür ist, daß nicht das zyklische Schalten an sich, sondern die *Verweilzeit des Kristalls in umgekehrter Richtung der spontanen Polarisierung* für den Effekt verantwortlich ist. Durch *Alterung*, also Verbleiben in der ursprünglichen Richtung der spontanen Polarisierung, wird der Ausgangszustand des Kristalls allmählich wieder hergestellt.

Wie in Kapitel 4 gezeigt wird, sind es weniger intrinsische Eigenschaften, die zu einem solchen Phänomen wie der Alterung führen, sondern vielmehr die elektrischen Randbedingungen.

2.4 Gadolinium-Molybdat (GMO)

Gadolinium-Molybdat (GMO) gehört zur Gruppe der Seltenen-Erd-Molybdate und ist ein Mischoxid aus Gadolinium-Oxid (Gd_2O_3) und drei Äquivalenten Molybdän-Oxid (MoO_3), woraus sich die chemische Formel $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ ergibt [23]. Der Einkristall wird nach dem Czochralski-Verfahren bei etwa 1175°C aus der Schmelze gezogen [24], Joukoff und Grimouille [25] geben den kongruenten Schmelzpunkt der stöchiometrischen Verbindung allerdings mit 1157°C an, was mit dem von ihnen gezeigten Phasendiagramm konsistent ist. Die Dichte des Materials liegt zwischen $4,55 \text{ g/cm}^3$ [26] und $4,576 \text{ g/cm}^3$ [27]. Andere Seltene-Erd-Molybdate mit Sm, Eu, Tb oder Dy anstelle von Gd sind dem GMO isotyp und haben vergleichbare Eigenschaften, jedoch mit evtl. geringfügig verschiedenen Kennwerten.

2.4.1 Kristallstruktur

Nahe dem Schmelzpunkt geht die γ -Phase des GMO in die β -Phase über, die bis 850°C stabil ist [28]. Der Übergang in die stabile α -Phase ist jedoch unterhalb 600°C kinetisch stark gehemmt, so daß aus der metastabilen β -Phase bei etwa 159°C die ferroelektrisch-ferroelastische Phasenumwandlung in die β' -Phase stattfindet. Dabei gibt es zwei mögliche Konfigurationen, wie in Abbildung 2.3 skizziert. In der paraelektrischen Phase hat GMO eine tetragonale Kristallstruktur der Kristallklasse $\bar{4}2m$, die bei etwa 159°C unter Einheitszellenverdoppelung in die orthorhombische β' -Phase der Kristallklasse $mm2$ übergeht [29, 30]. Die Struktur ist von der Scheelitstruktur (CaWO_4 , Kristallklasse $4/m$) abgeleitet, die in Abbildung 2.4 (a) gezeigt ist. Abbildung 2.4 (b) zeigt die Projektionen der tetragonalen paraelektrischen und der orthorhombischen ferroelektrischen Einheitszellen auf die x-y-Ebene, dabei geben die Punkte die Gd-Positionen an, die Tetraeder bezeichnen MoO_4 -Gruppen. Die Gitterkonstanten bei 25°C sind $a = 10,39 \text{ \AA}$, $b = 10,42 \text{ \AA}$, $c = 10,70 \text{ \AA}$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Bei 183°C sind die Gitterkonstanten $a = 10,39 \text{ \AA}$, $c = 10,67 \text{ \AA}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle [30]. Die spontane Polarisierung der orthorhombischen β' -Phase entsteht durch eine Verschiebung der Gd^{3+} -Ionen gegen das $(\text{MoO}_4)^{2-}$ -Untergitter, wobei sich die Polarisationsbeiträge der verschiedenen Gd^{3+} -Ionen beinahe aufheben. Daher ist die resultierende spontane Polarisierung P_s mit $0,17 - 0,2 \text{ } \mu\text{C/cm}^2$ bei Raumtemperatur im Vergleich zu der typischer ferroelektrischer Werkstoffe wie BaTiO_3 oder PZT um rund zwei Größenordnungen kleiner und kann nicht als thermodynamischer Ordnungsparameter des Phasenübergangs interpretiert werden, wie es bei den meisten Ferroelektrika getan wird. Nach einer Klassifikation von Aizu wird GMO als *uneigentlich ferroelektrisch-ferroelastisch*

(‘improper ferroelectric-ferroelastic’) bezeichnet [24].

Die Phasenumwandlung wurde durch inelastische Neutronenstreuung an Terbium-Molybdat untersucht, das praktisch die gleichen Übergangstemperaturen und Gitterkonstanten wie GMO hat. Der Phasenübergang ist erster Ordnung, jedoch sehr nahe zweiter Ordnung und wird durch die Kondensation von Phononen an den Grenzen der Brillouin-Zone (M -Punkt) unterhalb von $T_c = 159^\circ\text{C}$ ausgelöst. Die Instabilität der Ordnungsparameter oberhalb von $T_0 = 149^\circ\text{C}$ wird als ‘weiche optische Moden’ mit Wellenvektoren $\vec{k}_M = (\pm\pi/a, \pm\pi/a, 0)$ beobachtet [31]. Für $T > T_c$ ist die Frequenz ω_M doppelt degeneriert (durch das Zusammenfallen der x - und y -Richtungen in der tetragonalen Phase) und folgt dem Curie-Weiss-Gesetz: $\omega_M^2 \propto T - T_0$.

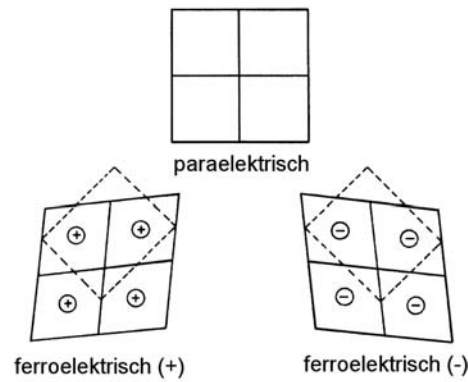


Abbildung 2.3: Schematische Skizze der beiden möglichen Konfigurationen in der ferroelektrischen Phase, die durchgezogenen Linien beschreiben die Einheitszelle der paraelektrischen, die gestrichelten die der ferroelektrischen Phase (analog zu [32]).

Die 180° -Domänenwände sind in (110) -Richtungen orientiert, d.h. die Richtung der kristallographischen c -Achse wird umgekehrt, a - und b -Achse werden an der Domänenwand jedoch gespiegelt, weshalb die Wand ferroelektrischer *und* ferroelastischer Natur ist. Die dabei auftretende Dehnung ist mit 0,15% in $[1\bar{1}0]$ -Richtung relativ groß, wie in der ferroelektrisch-ferroelastischen Hystereseschleife in Abbildung 2.5 links gezeigt. Ferroelastisches Verhalten ist dadurch gekennzeichnet, dass ein Kristall in Abwesenheit mechanischer Spannung zwei oder mehr stabile Orientierungszustände besitzt und durch Auferlegen einer mechanischen Spannung reproduzierbar von einem dieser Zustände in einen anderen überführt werden kann. In GMO ist die Ferroelastizität mit der Ferroelektrizität gekoppelt.

Aufgrund der Anisotropie der orthorhombischen Kristallstruktur ist GMO doppelbrechend mit einer Brechzahl Δn_{ab} von $-4 \cdot 10^{-4}$ [24, 34], bzw. $4,3 \cdot 10^{-4}$ [3]. Das Vorzeichen der Brechzahl ist von der Richtung der spontanen Polarisierung abhängig, was eine Beobachtung der Domänenstruktur in polarisiertem Licht möglich

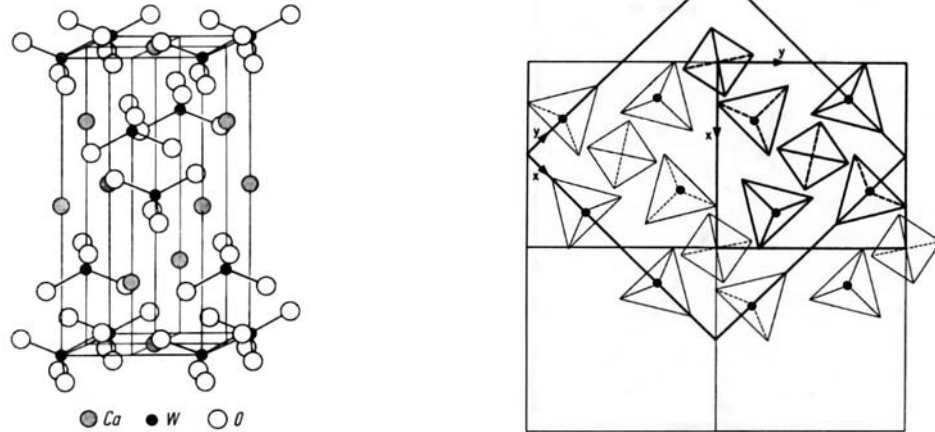


Abbildung 2.4: Links (a) Kristallstruktur von CaWO₄ (Scheelit, analog zu [33]), rechts (b) Projektion der tetragonalen paraelektrischen und der orthorhombischen ferroelektrischen Einheitszellen des Gd₂(MoO₄)₃ auf die x - y -Ebene, die Punkte geben die Gd-Positionen an, die Tetraeder bezeichnen MoO₄-Gruppen (analog zu [32]).

macht. Nach Flippen [35] hat die Domänenwand eine Dicke von 5 μm und ist in diesem Bereich nicht doppelbrechend. Theoretische Berechnungen überschätzen in der Regel die Wanddicke um Größenordnungen. Diese Tatsache wird durch die TEM-Untersuchungen von Yamamoto et al. [36], die eine Wanddicke von wenigen Gitterkonstanten fanden, bestätigt. In einer theoretischen Arbeit zeigten Sidorkin und Darinskii [37], daß geladene Punktdefekte die effektive Domänenwandbreite vergrößern und es zu einer Winkelabweichung von der eigentlichen Wandrichtung kommt. Dabei nahmen sie einen strukturlosen Domänenwandbereich an.

Die Beweglichkeit der Domänenwand liegt zwischen $2 \cdot 10^{-2} \text{cm}^2/(\text{Vs})$ [38], bzw. $2,1 \cdot 10^{-2} \text{cm}^2/(\text{Vs})$ [35] und $2,2 - 2,7 \cdot 10^{-2} \text{cm}^2/(\text{Vs})$ [20]. Sie ist damit (wie auch die spontane Polarisierung) um rund zwei Größenordnungen kleiner als die Domänenwandbeweglichkeit von BaTiO₃, die Merz mit etwa $2,5 \text{cm}^2/(\text{Vs})$ angibt [39]. Die Schwellfeldstärke, unterhalb der keine Domänenwandbewegung auftritt, gibt Flippen mit 1,4 kV/cm an [35].

Abbildung 2.7 zeigt schematisch die Domänenkonfiguration, wie sie bei den GMO-Einkristallen in dieser Arbeit verwendet wird. Für den Winkel θ , der auch der Winkel zwischen der a -Achse der einen und der b -Achse der anderen Domäne ist, gilt: $\theta = \alpha_1 - \alpha_2$. θ liegt zwischen $0,1^\circ$ und $0,2^\circ$ [40].

Nach der Kristallzucht und dem Präparieren der Proben (Schneiden, Schleifen, Polieren) sind meist recht komplizierte Domänenstrukturen mit zueinander senk-

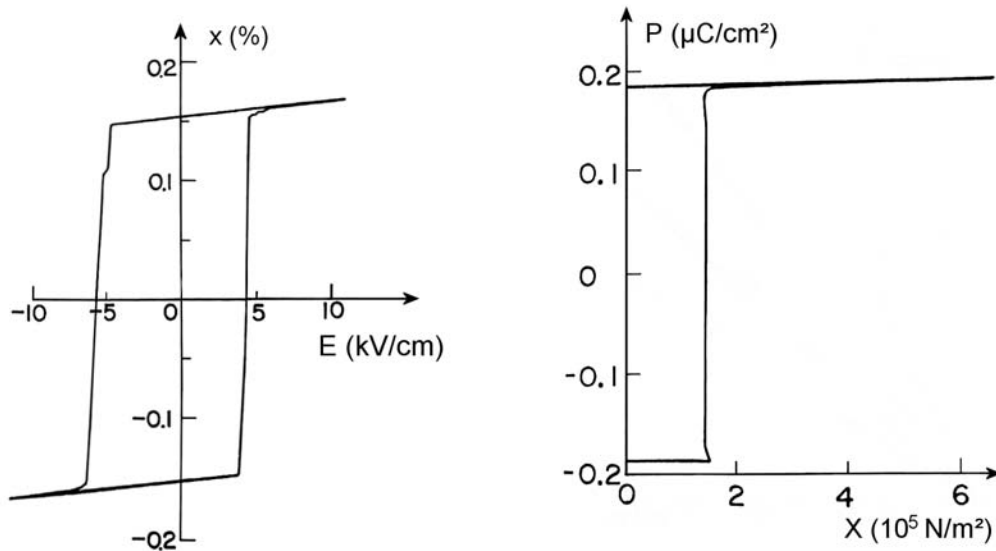


Abbildung 2.5: Ferroelektrisch-ferroelastische Hysteresen eines GMO-Einkristalls bei 20°C (und links bei 5mHz, x in $[1\bar{1}0]$ -Richtung) (analog zu [29]).

rechten, sich überschneidenden Domänenwänden vorhanden. Durch Anlegen mechanischer Spannungen wurde ein zweidomäniger Zustand erreicht. Eine andere Möglichkeit ist, die Proben nach Aufbringen der Elektroden etwas über die Phasenübergangstemperatur zu heizen und sie dann langsam in einem starken elektrischen Feld (10 kV/cm) abzukühlen [41]. Durch elektrisches Polen lassen sich in GMO sogar eindomänige Zustände erzeugen.

2.4.2 Anwendungen

Die erste Anwendung, die dem GMO nach seiner Entdeckung 1965 zugeordnet wurde, war die eines Laser-Materials bei einer Dotierung mit 3 at.% Nd [42].

1972 schlug Kumada vor, GMO als Page-Composer für holographische Speicher zu verwenden und realisierte einen Prototyp [24]. Ebenfalls 1972 verwendeten Barkley, Brixner, Hogan und Waring GMO zum Auslesen optischer Speicher [20].

1973 stellten Toda, Tosima, Shima und Iwasa ein auf GMO basierendes Gerät für variable Laufzeiten vor [43, 44], bemängelten jedoch die zu geringe Domänenwandbeweglichkeit, um eine schnelle Anpassung der Verzögerung zu ermöglichen. Sie untersuchten dabei sowohl den Signaltransport über akustische Oberflächenwellen ('surface acoustic waves', SAW, Variation von 3% bei 5 μ s/cm und einem Einfügevverlust von 15 - 20 dB bei 55 MHz) als auch über longitudinale Schallwellen durch das Kristallinnere ('longitudinal bulk waves', LBW, auch 'bulk acoustic waves', BAW genannt, Variation von 12% bei 2,6 - 2,9 μ s/cm und einem Einfügevverlust

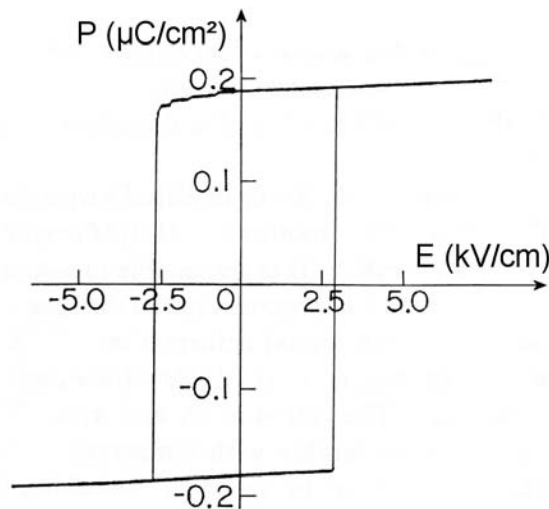


Abbildung 2.6: Ferroelektrische Hystereseschleife eines GMO-Einkristalls bei 20°C und 1 MHz (analog zu [29]).

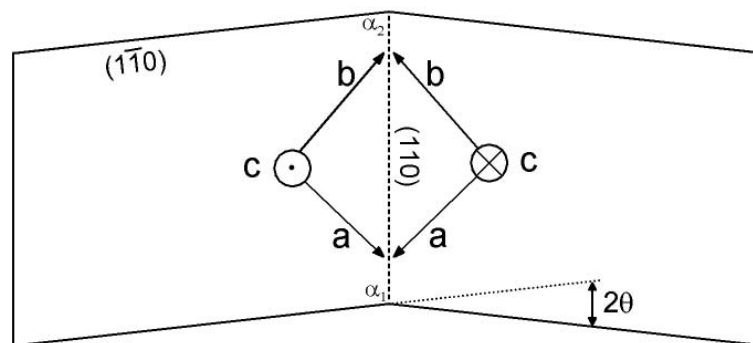


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung eines GMO-Einkristalls mit einer Domänenwand, Blick in c-Richtung, wie in allen Experimenten.

von 27 dB bei 45 MHz). Der Variationswert übersteigt den für Lithium-Niobat (maximal 2,46%).

1977 bauten Coldren, Lemons, Glass und Bonner ein vergleichbares Gerät und untersuchten ebenfalls sowohl SAW als auch LBW [27]. 1978 stellten Coldren und Lemons einen variablen SAW-Resonator mit relativ breitem Abstimmbereich vor [6], der auf dem gleichen Prinzip wie die Geräte zur Laufzeitanpassung basiert.

1993 stellte Alekseev neue frequenzselektive Anwendungsmöglichkeiten für GMO mit verschiedenen Domänenkonfigurationen vor [45].

Meines Wissens konnte sich GMO in den genannten Anwendungen nicht durchsetzen, so daß es sich heute in keiner Anwendung größeren Maßstabs findet, ganz im Gegensatz zu anderen ferroelektrischen Materialien wie Barium-Titanat, Blei-

Zirkonat-Titanat oder Lithium-Niobat. Als Modellwerkstoff für elementare Prozesse ist es jedoch aufgrund der Möglichkeit, wohldefinierte einzelne Domänenwände zu präparieren, von grundlagenwissenschaftlichem Interesse.

2.5 Stöchiometrisches Lithium-Niobat (SLN)

Lithium-Niobat-Einkristalle werden ebenfalls nach der Czochralski-Methode bei etwa 1240°C aus der Schmelze gezogen, dabei liegt die Zusammensetzung der kongruent schmelzenden Zusammensetzung im binären Phasendiagramm $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ bei 48,6 mol% Li_2O und hat demnach ein Li-Defizit. Durch Anreichern der Schmelze mit Li_2O gelingt es jedoch, Einkristalle nahe der stöchiometrischen Zusammensetzung zu ziehen [46], wodurch sich die Koerzitivfeldstärke von etwa 210 kV/cm auf rund 50 kV/cm verkleinert [47, 48] und es demzufolge gelingt, die Polarisierung der Kristalle ohne Probleme auch bei Raumtemperatur zu schalten.

Abhängig von der Zusammensetzung, liegt die Curie-Temperatur etwa bei 1200°C, bei der der Phasenübergang 2. Ordnung in die ferroelektrische Modifikation stattfindet. Die spontane Polarisierung beträgt bei Raumtemperatur etwa $70 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. LN ist optisch doppelbrechend mit $\Delta n = n_e - n_o \approx -0,1$. Die optische Transparenz ist für elektromagnetische Strahlung mit Wellenlängen von etwa 400 nm - 5 μm sehr hoch. Gleiche Struktur und ähnliche Eigenschaften hat Lithium-Tantalat (LiTaO_3 , LT).

2.5.1 Kristallstruktur

Die Struktur des Lithium-Niobat (LiNbO_3) läßt sich formal von der des Perowskit (CaTiO_3) herleiten: Anstelle des Ca tritt Li, anstelle des Ti tritt Nb, doch sind die Positionen der Ionen gegenüber denen in der idealen kubischen Perowskitstruktur derart verschoben, daß nur noch eine trigonale Symmetrie verbleibt. In der resultierenden hexagonalen Einheitszelle liegen sechs Oktaederlücken in c -Richtung übereinander, wobei die erste und vierte Nb enthalten, die zweite und fünfte leer sind und die dritte und sechste mit Li besetzt sind, wie in Abbildung 2.8, a) gezeigt. In der gestörten hexagonal dichtesten Packung sind die mit Li besetzten Sauerstoffoktaeder entlang der dreizähligen Achse in alternierendem Sinn um einen Winkel von 6° rotiert, wodurch sich das c/a -Verhältnis verkleinern muß, um die Kongruenz der Oktaeder zu erhalten. Bei einer Rotation von 30° läge die ideale Perowskitstruktur vor [49]. Die hexagonale Einheitszelle enthält sechs Formeleinheiten, siehe Abbildung 2.8 b). Vor allem die Li-Ionen nehmen bezüglich der Oktaederzentren so azentrische Lagen ein, daß sie eigentlich nur noch einseitig von drei O-Ionen koordiniert sind. In Abbildung 2.8 c) kommt die Polarität der Struktur des LN deutlich zum Ausdruck. Beim Umpolen treten die Lithium-Ionen durch die benachbarte Sauerstoffschicht hindurch auf deren andere Seite, so daß sich die Polarität umkehrt (siehe Abbildung 2.8 d). Ist die Temperatur höher als die Curie-Temperatur, können die Li-Ionen

durch die genügend großen Lücken in der benachbarten Sauerstoffschicht hindurchschwingen, wodurch ihre Position im zeitlichen Mittel innerhalb der Sauerstoffschicht liegt (siehe Abbildung 2.8 e).

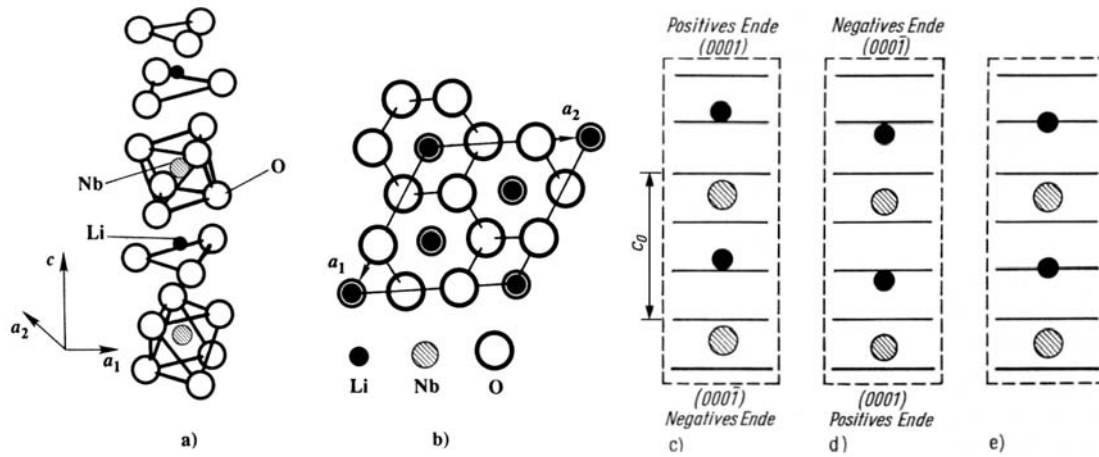


Abbildung 2.8: Kristallstruktur von Lithium-Niobat nach [50]; a) Folge von sechs verknüpften, verzerrten Koordinationsoktaedern in Richtung der c -Achse; b) Projektion der Elementarzelle in Richtung der c -Achse; c) Schema der Anordnung der Ionen und Richtung der spontanen Polarisation; die durchgezogenen Linien stellen die Ebenen dar, in denen die O-Ionen angeordnet sind; d) Schema der Anordnung nach dem Umpolen; e) Schema der Anordnung in der paraelektrischen Phase.

Die paraelektrische Phase des Lithium-Niobat, hier nahezu stöchiometrischem (SLN), ist $\bar{3}m$, beim Übergang in die ferroelektrische Phase verschwindet das Inversionszentrum, und die Symmetrie wird auf die der Punktgruppe $3m$ erniedrigt. Diese trigonale Punktgruppe kann als rhomboedrisches Gitter trigonaler Symmetrie mit drei äquivalenten Gittervektoren beschrieben werden. Es ist jedoch bequemer, das Gitter als hexagonal anzusehen, da dann die polare Achse von den Richtungen senkrecht zu ihr entkoppelt wird. Die Struktur ist in Abbildung 2.8 dargestellt. Die Gitterkonstanten der hexagonalen Einheitszelle (a , c) und die Dichte (ρ) für die kongruent schmelzende und die stöchiometrische Zusammensetzung sind in Tabelle 2.1 aufgeführt.

2.5.2 Anwendungen

Die Anwendungen von Lithium-Niobat sind vielfältig. In den piezoelektrischen Eigenschaften sind vor allem sehr große elektromechanische Kopplungsfaktoren attraktiv und so können Hochfrequenzfilter und hochfrequente Ultraschallaktoren daraus

Parameter	kongruent	stöchiometrisch
a (Å)	5,1505	5,1474
c (Å)	13,8649	13,8561
$\rho_{\text{theoretisch}}$	4,646	4,6327
ρ_{gemessen}	4,648	4,635

Tabelle 2.1: Eigenschaften von Lithium-Niobat (aus [49]).

hergestellt werden. Die sehr hohe Schallgeschwindigkeit und sehr geringe akustische Dämpfung sind der Grund für den Einsatz von LN als Leiter in ultraschallakustischen Geräten. Auch für Geräte, die auf akustischen Oberflächenwellen (SAW) basieren, ist LN aufgrund seiner exzellenten piezoelektrischen und akustischen Eigenschaften das wichtigste Material [46].

Obwohl die pyroelektrischen Koeffizienten kleiner als in vielen pyroelektrischen Materialien sind, machen die hohen Curie-Temperaturen LN und vor allem LT als Materialien für Infrarot-Detektoren interessant [14].

Die wichtigsten Anwendungen finden sich jedoch im Feld der Optik und reichen von holographischen Speichern [51, 52] bis zu optischen Schaltern, Modulatoren und Verstärkern in der integrierten Optik.

Auch für nichtlinear-optische Anwendungen wie die Frequenzverdopplung von Laserstrahlung ('second harmonic generation', SHG) durch Phasenanpassung ('quasi phase matching') ist LN das Material der Wahl [47, 53, 54, 55, 48], da sich periodische Domänenstrukturen mit Abständen im μm -Bereich herstellen lassen.

Kapitel 3

Experimentelle Methoden

3.1 Probenpräparation

3.1.1 Gadolinium-Molybdat (GMO)

Die GMO-Einkristalle hatten die Form von nahezu quaderförmigen Balken mit einer Dicke von 0,78 mm für einen möglichst hohen Kontrast der entgegengesetzt polarisierten Domänen zwischen gekreuztem Polarisator und Analysator im Lichtmikroskop, typischerweise einer Breite zwischen 1,5 und 3 mm sowie einer Länge zwischen 5 und 20 mm. Auf die polaren Oberflächen wurden transparente Elektroden aus ITO ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$) mit reaktivem Magnetron-Sputtern einer Indium-Zinn-Legierung (InSn 86/14) aufgebracht. Um zu verhindern, daß die Domänenwand die Probe verläßt, wurden Aussparungen in den Elektroden auf je gegenüberliegenden Seiten erzeugt. Wie in Abbildung 3.1 gezeigt, waren die restlichen ITO-Streifen mit der gegenüberliegenden Elektrode verbunden, so daß die Probenenden stets feldfrei waren. Durch die Aussparungen auf beiden Seiten der Probe war so der Bewegungsbereich der Wand definiert. Zur besseren Handhabung waren sie mit einer kurzen Kante auf ca. $2 \times 2 \text{ cm}^2$ große Rahmen aus Melaminharz aufgeklebt. Zur Beobachtung der Domänenwandbewegungen bei gleichzeitiger Messung akustischer Emissionen (AE, siehe Kapitel 3.5) wurde ein Spiegel verwendet, der mit AE-Koppelharz auf den sich unter der Probe befindlichen Sensor geklebt war. Der Spiegel bestand aus einem einseitig mit einer Gold-Palladium-Legierung (AuPd) besputterten gläsernen Deckplättchen.

3.1.2 Stöchiometrisches Lithium-Niobat (SLN)

SLN-Einkristalle wurden in Form von optisch polierten Plättchen in c -Orientierung mit einer Dicke von 0,61 mm eingesetzt. Lithium-Niobat läßt sich mit festen Elek-

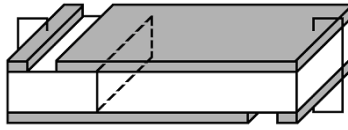


Abbildung 3.1: Schematische Anordnung der Elektroden auf den GMO-Einkristallen. Die gestrichelte Linie zeigt die Ausgangsposition der Domänenwand.

troden (typischerweise aus ITO oder Edelmetall) nur einmal schalten, danach ist das Domänensystem bis zur Durchschlagsfeldstärke immobil. Bei Verwendung von flüssigen Elektroden (z.B. aus gesättigter Lithium-Chlorid (LiCl) - Lösung) wird dieses Problem vermieden und die Kristalle können wiederholt geschaltet werden, jedoch ist zur Isolation der beiden Kristallflächen ein spezieller Aufbau nötig. Dazu wurden die SLN-Plättchen in einen Träger aus Epoxidharz-Kleber (UHU Plus Endfest300) eingegossen. Abbildung 3.2 zeigt als Querschnittsskizze einen SLN-Einkristall, der zwischen angephasteten PTFE-Platten mit doppelseitigem Klebeband fixiert ist und in einer PTFE-Wanne liegt. Diese wurde anschließend mit den beiden vermischten Komponenten des Epoxidharz-Klebers geflutet. Um Luftblasen im dünnen Bereich zwischen den beiden PTFE-Platten zu vermeiden, die später als Löcher eine galvanische Trennung der beiden flüssigen Elektroden unmöglich gemacht hätten, wurde der Epoxidharz-Kleber mit einem Heißluftgebläse vorsichtig erwärmt, um seine Viskosität zu erniedrigen. Zusätzlich wurde durch seitliches Klopfen an die PTFE-Wanne das Aufsteigen der Luftblasen unterstützt. In einer weiteren Querschnittsskizze in Abbildung 3.3 ist der SLN-Einkristall in seinem Epoxidharzträger gezeigt, wie er nach Entfernen von PTFE und Klebeband nur an seinen Kanten von Epoxidharz gehalten wurde und so die gesamte Kristallfläche geschaltet werden konnte.

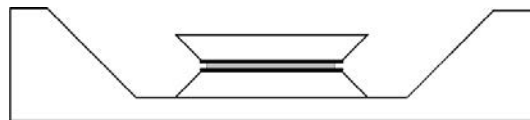


Abbildung 3.2: SLN-Einkristall (grau) vorbereitet zum Eingießen in einen Träger.



Abbildung 3.3: SLN-Einkristall (grau) im Träger zur Verwendung flüssiger Elektroden.

Als flüssiges Elektrodenmaterial wurde ein Standard-Elektrodengel zur EKG-Messung (aus der Apotheke) verwendet. Es bestand aus Wasser, Glyzerin, Carbomer, Natriumhydroxid, Elektrolyt, Methyldibromoglutaronitril und Phenoxyethanol. Zur Erhöhung der Leitfähigkeit wurden etwa 0,2 g/ml LiCl im Elektrodengel gelöst. Der pH-Wert wurde dabei mit wässriger Ammoniak-Lösung ($\text{NH}_{3(aq)}$) konstant gehalten, um ein zu starkes Verflüssigen zu vermeiden. Dieses modifizierte Gel wurde in die obere und untere Aussparung des Trägers auf beide Flächen des SLN-Einkristalls gestrichen und mit dünnen Kupferdrähten kontaktiert. Auf der Oberseite wurde der Bereich der Aussparung mit einem gläsernen Deckplättchen abgedeckt, um eine ebene Begrenzung zur besseren Beobachtung im Polarisationsmikroskop zu erhalten. Der Träger mit dem integrierten, kontaktierten Kristall wurde nun auf einen Spiegel gelegt, der mit Koppelharz für akustische Emissionsmessungen auf das Mikrofon des AE-Erfassungssystems geklebt war.

Defekt-Präparation

In den jeweiligen einkristallinen Werkstoffen wurden auf verschiedene Weisen makroskopische Defekte realisiert. Sie lassen sich grob in Defekte, die während der Kristallzucht im Material erzeugt, und solche, die nachträglich eingebracht wurden, unterteilen.

3.2 Kristallwachstumsdefekte

In GMO wurde während der Kristallzucht die Zusammensetzung der Schmelze auf kontrollierte Weise variiert, so daß durch Stöchiometrieschwankungen nichtferroelektrische Bereiche im Einkristall entstanden, die makroskopisch gesehen entlang der kristallographischen a- bzw. b-Richtung orientiert sind, wie in der polarisationsmikroskopischen Aufnahme in Abbildung 3.4 zu erkennen. Durch Variation der Fokussierungsebene im Mikroskop wurde die Dicke dieser Defektstruktur bestimmt. Sie betrug etwa 0,1 mm. In der Abbildung ist die Domänenwand am Rand ihres Bewegungsbereichs bei maximaler angelegter Feldstärke von 6,41 kV/cm lokalisiert.

Bei höherer Vergrößerung ist zu erkennen, daß die eingewachsene nichtferroelektrische Phase sehr kompliziert strukturiert ist und an dendritische Strukturen erinnert, wie in Abbildung 3.5 gezeigt. Hier ist die Domänenwand bei fallender Feldstärke (etwa 1 kV/cm) in der Defektstruktur geklemmt. Diese Position wurde später als Markierung zur Charakterisierung des Entaltens und des Altens verwendet.

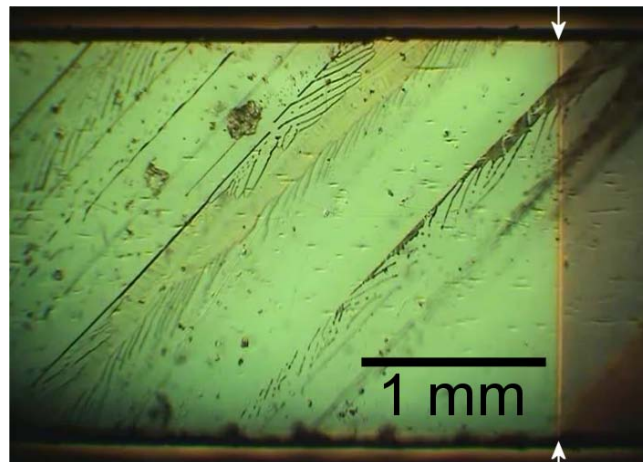


Abbildung 3.4: GMO-Einkristall mit eingewachsenen Defekten und der DW (durch Pfeile markiert) in der Defektstruktur, $E = 6,41 \text{ kV/cm}$.

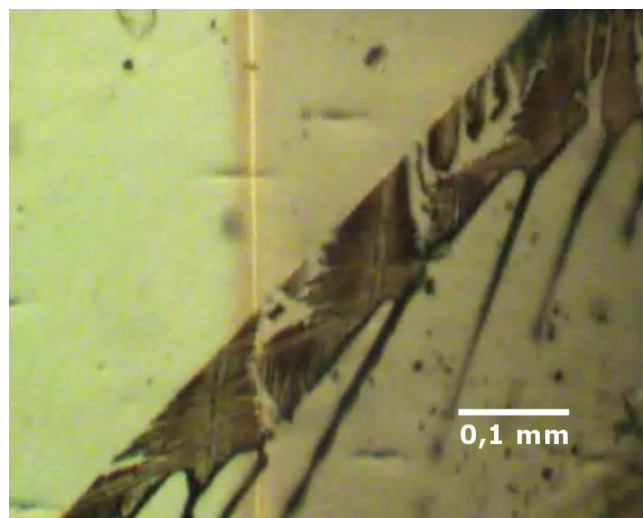


Abbildung 3.5: GMO-Einkristall mit eingewachsenen Defekten und der DW an einer typischen Klemmstelle, $E \approx 1 \text{ kV/cm}$.

3.3 Nachträglich erzeugte Defekte

Ursprünglich war geplant, mit photolithographischen Methoden Defektbereiche zu strukturieren und die Defekte dann durch naßchemisches Ätzen einzubringen. GMO ist jedoch gegenüber vielen Säuren und Laugen relativ resistent und konnte nur mit Fluor- bzw. Bromwasserstoffsäure effektiv abgetragen werden. Leider war keiner der kommerziellen Photolacke gegen diese extrem aggressiven Säuren resistent genug, so daß eine definierte lokale Defektstrukturierung auf diesem Wege nicht möglich war.

Statt dessen wurde die Möglichkeit genutzt, Material durch Laserablation abzutragen. Im Bayerischen Laser-Zentrum in Erlangen wurden mit Hilfe eines gepulsten ArF-Excimer-Lasers Defekte in GMO-Einkristalle eingebracht. Die Wellenlänge betrug 193 nm, die Energie 80 mJ pro Puls bei einer Frequenz von 50 Hz. Die Strahldurchmesser wurden über Aluminium-Lochblenden variiert, die im Verhältnis 1/10 über eine optische Linse mit 50 mm Brennweite auf den GMO-Kristall bzw. auf die darauf applizierte ITO-Elektrode abgebildet wurden.

3.3.1 Elektrodendefekte

Bei den Elektrodendefekten in GMO wurden 2500 Pulse mit oben angegebenen Parametern verwendet, wobei der Laserstrahl in [001]-Richtung orientiert war, das heißt senkrecht zur oberen ITO-Elektrode. Abbildung 3.6 zeigt die fünf eingebrachten Defekte. Es ist zu beachten, daß die Abbildung zum linken und rechten Rand hin in zunehmendem Maße verzerrt ist, so daß der Meßbalken nur im Zentrum die Größenverhältnisse korrekt wiedergibt, an den Rändern erscheinen die Ausdehnungen verkleinert. Die Maße der Elektrodendefekte sind in Tabelle 3.1 angegeben.

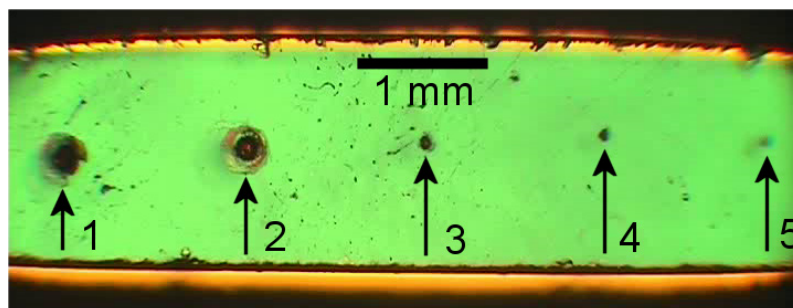


Abbildung 3.6: GMO-Einkristall mit durch Laser erzeugten Defekten in der oberen Elektrode.

Defekt-Nr.	Durchmesser (μm)	Tiefe (μm)
1	200	2,8
2	150	3
3	100	2,5
4	80	1,8
5	40	2

Tabelle 3.1: Abmessungen der Elektrodendefekte in Abb. 3.6.

3.3.2 Mechanische Defekte

Die mechanischen Defekte wurden seitlich in den GMO-Einkristall eingebracht, so dass die elektrische Störung in erster Näherung vernachlässigt werden kann. Von der feldfreien Ausgangsposition der Domänenwand ausgehend wurden drei Löcher in äquidistanten Abständen zueinander und zunehmenden Durchmessern von $40\text{ }\mu\text{m}$ (1) über $80\text{ }\mu\text{m}$ (2) bis $200\text{ }\mu\text{m}$ (3) eingebracht. Es wurden je 50000 Pulse mit oben beschriebenen Parametern verwendet mit dem Ziel, $100 - 200\text{ }\mu\text{m}$ tiefe Löcher zu erzeugen. Die Abtragrates in $[1\bar{1}0]$ -Richtung stellte sich als bedeutend höher heraus und ferner war hier keine ITO-Elektrode zu entfernen, so daß Löcher mit Tiefen im mm-Bereich entstanden, die im Fall der beiden größeren Durchmesser relativ stark kegelförmig wurden (siehe Abb. 3.7).

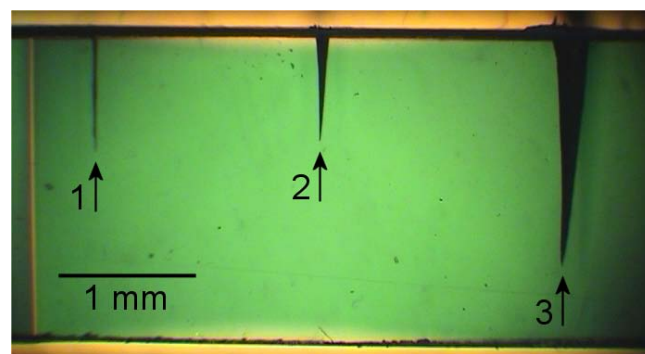


Abbildung 3.7: GMO-Einkristall mit durch Laser erzeugten seitlichen Defekten.

Ein zweiter Kristall wurde in gleicher Weise, jedoch mit geringerer Pulszahl von 5000 präpariert, um eine bessere Vergleichbarkeit mit den Elektrodendefekten bezüglich des abgetragenen Materialvolumens zu ermöglichen. Es wurde ein Loch mit einem Durchmesser von $150\text{ }\mu\text{m}$ und einer Tiefe von $200\text{ }\mu\text{m}$ erzeugt. Abbil-

Abbildung 3.8 zeigt den Kristall, der nur einen seitlichen mit Laser erzeugten Defekt aufweist, Abbildung 3.10 einen Bildausschnitt mit dem Defekt. In Abbildung 3.9 ist der Kristall im geschalteten Zustand gezeigt.

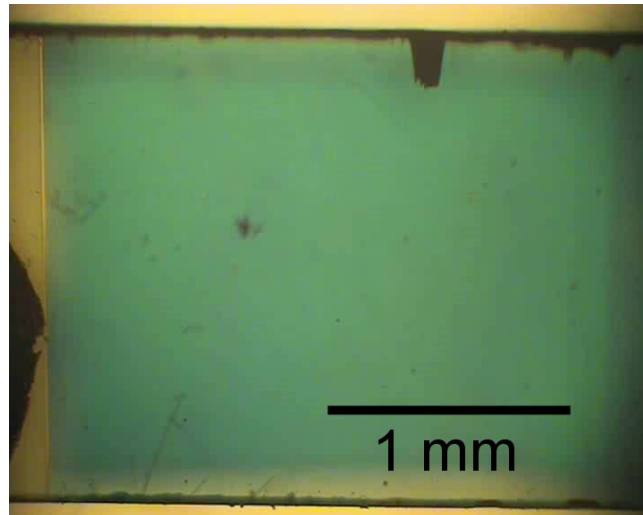


Abbildung 3.8: GMO-Einkristall mit durch Laser erzeugtem seitlichen Defekt und der Domänenwand in der Ausgangsposition.

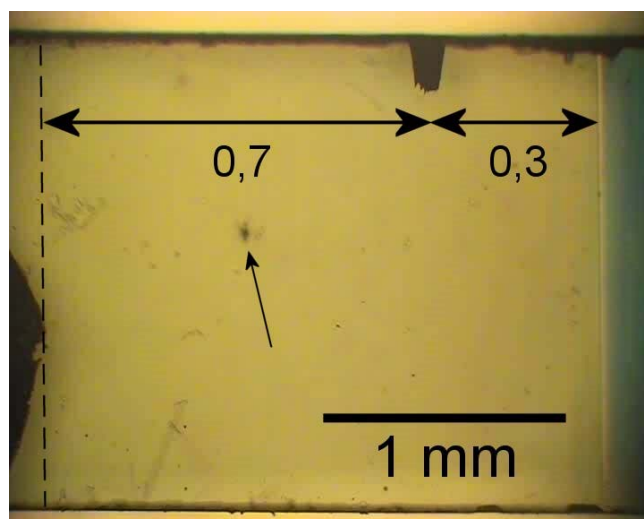


Abbildung 3.9: GMO-Einkristall mit durch Laser erzeugtem seitlichen Defekt im geschalteten Zustand. Die Ausgangsposition der DW ist gestrichelt eingezeichnet, die Doppelpfeile markieren die Wegstreckenanteile vor und hinter dem seitlichen Defekt. Mit dem Pfeil ist ein weiterer Kristallfehler markiert.

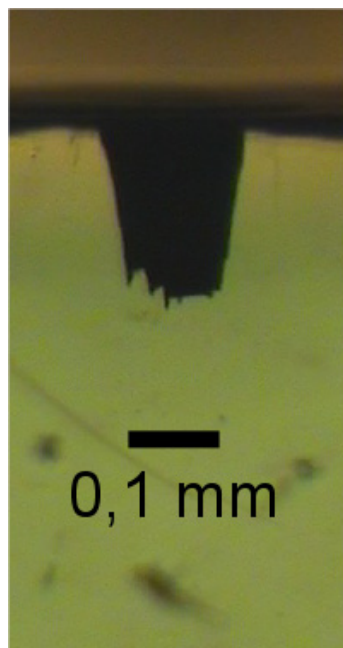


Abbildung 3.10: Detail des Defekts aus Abb. 3.8 bzw. 3.9.

3.3.3 Aufbringen feldreduzierender Defekte bei Verwendung flüssiger Elektroden

Durch die Verwendung flüssiger (elektrolytischer) Elektroden konnten feldreduzierende Defekte einfach durch Aufbringen feiner Tropfen einer Silikonpaste auf eine der polierten c-Flächen von LN hergestellt werden. Zur besseren Beobachtung des Umpolens im Bereich der Defekte wurden auf die untere Fläche des SLN-Einkristalls zwei kleine Tropfen Silikonpaste gegeben und über Nacht gewartet, bis diese mit der Luftfeuchtigkeit vollständig reagiert hatten.

3.4 Polarisationsmikroskopie

Polarisationsmikroskopie ist eine Methode, mit der doppelbrechende Substanzen untersucht werden können. Dazu wird ein Lichtmikroskop mit einem Polarisator und einem Analysator ausgerüstet, deren Winkel zueinander beliebig variiert werden kann. Die Grundlagen dieser Methode sind im Buch von Kleber, Bautsch, Bohm [33] ausführlich beschrieben. In dieser Arbeit wurden nur orthoskopische Beobachtungen durchgeführt, da nicht die Doppelbrechung oder Gyrotropie der untersuchten Materialien als solche, sondern die Kontraste der verschiedenen polarisierten Domänen zueinander bzw. der Domänen zu den Domänenwänden im Mittelpunkt standen.

Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 3.11 gezeigt. Ein Funktionsgenerator (hp 33120A) lieferte ein Dreiecksspannungssignal, das mit einem Hochspannungsverstärker (fug HCB14-12500) verstärkt und in den Schaltkreis gespeist wurde. Mit einer an das Polarisationsmikroskop (Reichert-Jung Polyvar Met) angekoppelten CCD-Videokamera (Sony DCR-PC120E), die über eine IEEE 1394 (FireWire)-Schnittstelle mit einem PC verbunden war, wurden die Domänenwandbewegungen aufgezeichnet. Über einen weiteren optischen Eingang des Mikroskops war eine Leuchtdiode in den Strahlengang eingeblendet, die vom Trigger des Funktionsgenerators angesteuert wurde, um so Beginn und Ende eines jeden Zyklus in der Videodatei zu markieren.

Mit dem in Abbildung 3.11 gezeigten Versuchsaufbau wurden alle in dieser Arbeit erwähnten Experimente durchgeführt. Ausgenommen hiervon sind die Messungen an nahezu perfekten GMO-Einkristallen.

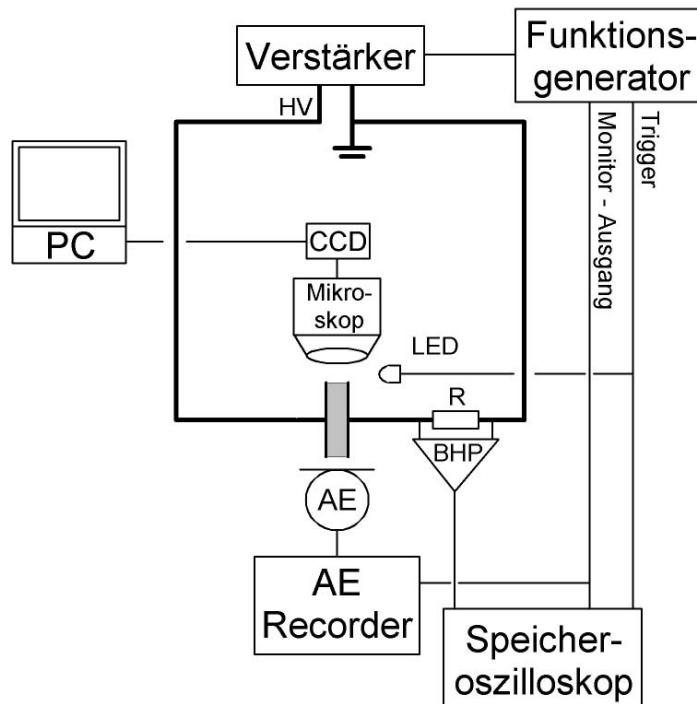


Abbildung 3.11: Versuchsaufbau zum elektrischen Schalten ferroelektrischer Einkristalle bei gleichzeitiger Aufnahme von Domänenwandbewegungen, ferroelektrischen Barkhausen-Pulsen (BHP) und akustischen Emissionen (AE).

3.5 Akustische Emission

Eine akustische Emission (AE) entsteht bei abrupter lokaler Dehnungs- oder Volumenänderung innerhalb des Werkstoffes, die zur Aussendung einer detektierbaren elastischen Welle führt. *Abrupt* heißt dabei, daß der Prozeß hinreichend schnell ablaufen muß, so daß ein Teil der bei der Dehnungs- oder Volumenänderung dissipierten Energie in Form einer Schallwelle abgegeben wird und nicht anderweitig (z.B. in Form von Wärme) relaxieren kann. *Lokal* wiederum bedeutet, daß AE in der Regel mit Dehnungs- oder Volumenänderungen korreliert sind, die klein im Vergleich zu den Bauteilabmessungen sind und im Werkstoff lokalisiert entstehen. Eine typische Anwendung findet die Messung akustischer Emissionen in der zerstörungsfreien Materialprüfung. Dabei werden oft sehr große Bauteile wie z.B. Druckwassertanks von Kraftwerken oder Rohrleitungen zum Teil mit mehreren AE-Sensoren korreliert vermessen. Die Messungen finden dabei unter Belastung des jeweiligen Bauteils statt, und aus Parametern wie den Anstiegszeiten oder den Energien der Ereignisse kann auf deren Entstehungsmechanismen (z.B. Rißwachstum) oder -orte, geschlossen werden. Die Abmessungen der in dieser Arbeit verwendeten Proben lagen im Bereich

derer des AE-Sensors, so daß nur Eigenschwingungen der Probe detektiert wurden. Diese sind durch die Geometrie, die Dichte und die elastischen Konstanten der Probe bestimmt, also im wesentlichen unabhängig vom tatsächlichen mikroskopischen Ursprung. Deshalb beschränkt sich die Auswertung der AE-Datensätze auf die Anzahl und die maximale Amplitude der Ereignisse (siehe unten).

Jedes AE-System besteht aus folgenden Komponenten: der Probe (Schallquelle), dem Übertragungsmedium zwischen Ort der Entstehung der AE und dem Sensor, sowie dem Sensor selbst. Im Fall der GMO-Einkristalle lag die Probe über dem Spiegel auf dem Sensor, der in eine Silikonwanne eingefügt war. Als Übertragungsmedium wurde ein transparenter fluorierter Kohlenwasserstoff (3M FC-70 Fluorinert Liquid) verwendet, mit dem die Silikonwanne bis über die Probe geflutet war. Die Dielektrizitätszahl von FC-70 wird mit 1,98 angegeben (100 Hz - 100 kHz), der Siedepunkt liegt bei 215°C und die elektrische Durchschlagsfestigkeit bei 16 kV/mm. Bei den LN-Einkristallen diente das transparente Elektrodengel als Übertragungsmedium. Die akustischen Emissionen (AE) wurden mit einem 150 kHz-resonanten Mikrophon in einem AE-Recorder (AMS3, Vallen Systeme, Icking) aufgezeichnet.

Die AMS3 ist ein Multikanal-System. Jeder Kanal besteht aus einer Meßkette bestehend aus einem externen AE-Sensor (Mikrophon), einem Vorverstärker und dem Analog-Board mit einem schnellen Analog-Digital(AD)-Wandler. Das Unterereignis-Prozessor-Board verarbeitet den digitalen Datenstrom, den der AD-Wandler generiert, und ein Netzwerk-Prozessor konvertiert diese Daten zu kompakten Datensätzen, verwaltet die Parametereinstellungen und die Kommunikation mit einem Auswertungs-Computer (PC), über den der Anwender das Aufnahmeprogramm steuert. Die hohe Datenrate zwischen der AMS3 und dem PC wird durch ein speziell entwickeltes schnelles Interface und große On-Board-Puffer seitens der AMS3 erreicht.

Die Verstärkungen beider Stufen (des Vorverstärkers und des On-Board-Verstärkers) können durch das Programm an die jeweilige Anwendung angepaßt werden (zwischen 34 und 49 dB), um für verschiedene Situationen das bestmögliche Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erreichen, ohne die Meßkette durch zu hohe Vorverstärkung in die Sättigung zu treiben. Der Frequenzbereich des Vorverstärkers reicht von 20 kHz bis 2 MHz, mit sehr scharfen On-Board-Hochpaß- (54 dB/Oktave) und -Tiefpaßfiltern (30 dB/Oktave).

Im Analog-Board wird das AE-Signal vom Vorverstärker jede 200 ns zu einer digitalen Zahl zwischen 0 und ± 8191 in 512 quasi-logarithmischen Stufen konvertiert. Mit einer Vorverstärkung von 34 dB ist es möglich, Sensorspannungen von

12 μV bis zu 100 mV zu messen (z.B. 22 bis 100 dB).

Der Unterereignis-Prozessor bestimmt das Auftreten und die exakte Zeit von sogenannten Unterereignissen, wie der ersten oder letzten Schwellwertüberschreitung, dem Scheitelwert, etc., unter Einbeziehung von anwenderprogrammierbaren Diskriminierungszeiten. Die wahre Energie kann durch Quadrieren und Integrieren des digitalen AE-Signals errechnet werden. Der Netzwerk-Prozessor generiert aus den Daten des Unterereignis-Prozessors einen AE-Signal-Datensatz mit der Kanalnummer, der Zeit des Auftretens, dem Schwellwert, dem Scheitelwert, der Anstiegszeit, der Dauer, der Energie sowie der Anzahl der Schwellwertüberschreitungen für jedes AE-Signal. Auch der RMS-Wert des Hintergrundrauschens (vor dem Auftreten des AE-Signals) gehört zu diesem 32 Byte großen Datensatz (siehe Abbildung 3.12). Der Netzwerk-Prozessor verwaltet einen Puffer für die Zwischenspeicherung von 480 AE-Signalen. Die maximale Datenrate beträgt 1400 Datensätze pro Sekunde.

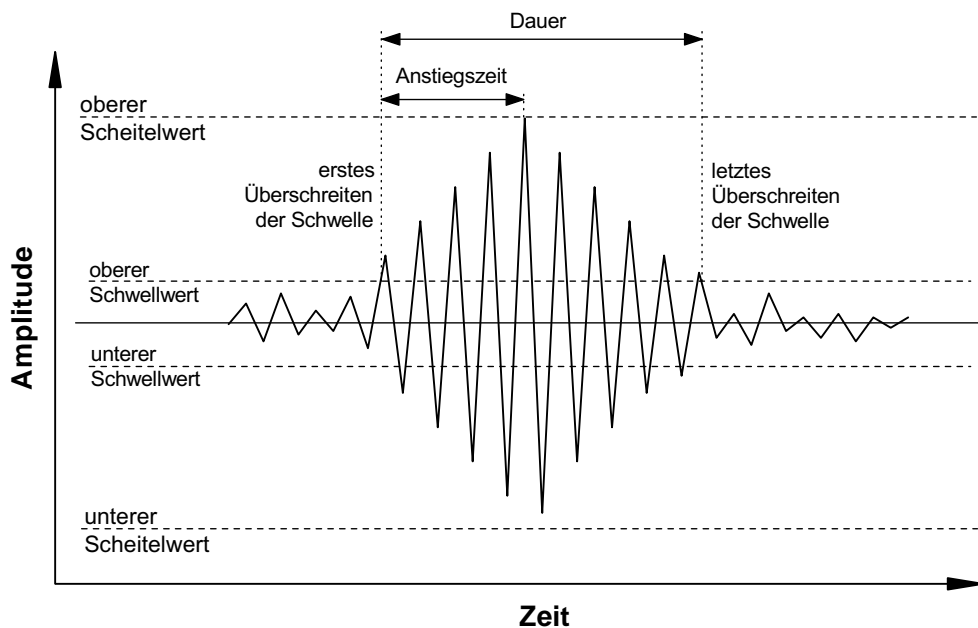


Abbildung 3.12: Schematische Darstellung eines AE-Signals.

3.6 Ferroelektrische Barkhausen-Pulse

Schnelle elektrische Stromänderungen wurden mit einem digitalen Speicheroszilloskop (Gould Ultima 500) nachgewiesen. Ferroelektrische Barkhausenpulse sind nach den Barkhausenpulsen in ferromagnetischen Systemen benannt, da das Messprinzip

analog ist. Statt Sprüngen in der Magnetisierung M bei Erhöhung der angelegten magnetischen Feldstärke H werden Sprünge in der Polarisation, d.h. Ladung bei Erhöhung des angelegten elektrischen Feldes gemessen. Die auf die Elektroden fließende Ladungsmenge Q wurde als Integral des zeitlichen Schaltstroms I bestimmt. Der Schaltstrom wurde am in Reihe zur Probe geschalteten Meßwiderstand R als abfallende Spannung U gemessen, so daß

$$I = \frac{dQ}{dt} = \frac{U}{R} . \quad (3.1)$$

In den GMO-Einkristallen, die in dieser Arbeit verwendet wurden, liegt nur eine einzige Domänenwand vor, so daß deren Bewegung allein zum Schaltstrom beiträgt. Weil sich die Domänenwand senkrecht zu den Kristallkanten bewegt, ist bei konstanter Bewegungsgeschwindigkeit die fließende Ladungsmenge, d.h. der Schaltstrom ebenfalls konstant. Da eine Domänenwand der Breite b bei Bewegung über einen Bereich der Länge x ein Umschalten der spontanen Polarisation auf beiden Elektroden verursacht, ergibt sich für den neuen Ort im Abstand x von der Ausgangsposition (0) folgender Zusammenhang:

$$x(t) = \frac{Q(t)}{2P_s b} = \frac{1}{2P_s b} \int_0^t I(t') dt' , \quad (3.2)$$

beziehungsweise für die Geschwindigkeit der Domänenwand:

$$v(t) = \frac{I(t)}{2P_s b} . \quad (3.3)$$

Damit ist das Messen des zeitlichen Schaltstroms eine exzellente Methode, um in diesen Proben die Domänenwanddynamik zu untersuchen.

3.7 Elektrische Belastungsformen

In verschiedenen GMO-Proben variiert die Schwellfeldstärke, oberhalb der Domänenwandbewegung auftritt. Das ist auf unterschiedliche mechanische Randbedingungen zurückzuführen und seit den Untersuchungen von Flippin [35] ist klar, daß Restspannungen im Material die Schwellfeldstärke beeinflussen. Daher wurden in den einzelnen Proben individuelle Belastungsamplituden gewählt. Diese und die übrigen Parameter sind im folgenden für die verschiedenen untersuchten Kristalle sowie die verschiedenen Experimente aufgeführt. Für alle Werkstoffe und alle Untersuchungen wurden ausschließlich Signale mit Dreiecksform verwendet, d.h. linear steigenden oder fallenden elektrischen Feldern.

Eine Defektstelle, an der die Domänenwand immer, d.h. sowohl bei steigender als auch bei fallender angelegter Feldstärke abrupt zum Stillstand kommt (siehe Position der Domänenwand in Abbildung 3.5 auf Seite 30) und erst bei höherer elektrischer Triebkraft den Defekt überwindet, wurde als Markierungsposition für die Alterungs- und Entalterungseffekte verwendet, siehe Abbildung 3.13 auf Seite 40. Dabei wurde für jeden Zyklus aus der Zeit t^r in den Videodateien die korrespondierende Feldstärke E_{frei} ermittelt, bei der die Wand auf dem Weg zurück zur Ausgangsposition von der sie klemmenden Defektstelle frei wird.

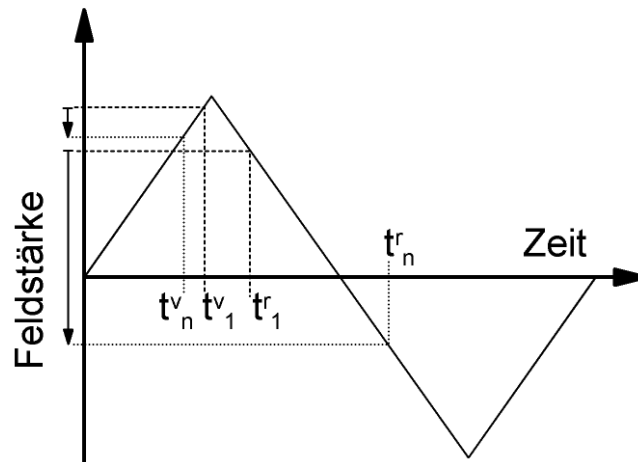


Abbildung 3.13: Schematische Darstellung des Schaltens mit einer Klemmstelle für Zyklenzahl 1 und n; v = vorwärts, r = rückwärts.

3.7.1 Entalterung fast perfekter GMO-Einkristalle

Die nahezu perfekten GMO-Einkristalle wurden durch Anlegen von 5000 bipolaren Zyklen mit einer Frequenz von 10 Hz und einer Amplitude von 3,01 kV/cm entaltert. Die Temperatur während der Messung betrug 25°C. Die Experimente wurden im 'Ferroelectric Laboratory' des 'Institute for Physics and Applied Mathematics' der 'Ural State University' in Ekaterinburg (Russische Föderation) durchgeführt. Der Meßaufbau war grundsätzlich dem in Abbildung 3.11 auf Seite 36 gezeigten gleich. Als Verstärker diente ein Röhrenverstärker, der über einen invertierenden Operationsverstärker (Analog Devices OP07) linearisiert wurde und dessen DC-Offset bei bipolarem zyklischen Schalten mit einem Hochpaß-Filter ($f_g = 0,7$ Hz) entfernt wurde. Funktionsgenerator (Auris B230) und Oszilloskop (LG 1450) waren hier in einem PC integriert. Zusätzlich wurden die angelegte Spannung mit einen geeigneten Spannungsteiler und die Schaltströme durch die am Meßwiderstand (500 k Ω) abfallende Spannung über ein externes Oszilloskop (Tektronix TDS 1002) kontrolliert, wobei

die Spannung am Meßwiderstand durch einen Operationsverstärker (Analog Devices AD620) fünffach verstärkt wurde. Der Operationsverstärker dient dabei auch als Schutz der folgenden Meßelektronik, falls es zu einem elektrischen Durchschlag der Probe kommen sollte. Die Domänenwandbewegungen wurden aus einem Polarisationsmikroskop mit einer WebCam (Logitech Quickcam Pro 4000) über den USB im PC aufgenommen.

3.7.2 Entalterung und Alterung von GMO-Einkristallen mit Kristallwachstumsdefekten

Alterung und Entalterung von GMO-Einkristallen mit Kristallwachstumsdefekten wurden temperaturabhängig gemessen. Ein Satz Experimente zu einem Temperaturwert, der zwischen 28 und 54°C variiert wurde, bestand aus drei Schritten:

- 1) Schritt eins beinhaltet die Entalterung eines über mindestens 18 Stunden bei Raumtemperatur gealterten Zustands mit 150 bipolaren Zyklen einer Frequenz von 20mHz und einer Amplitude von 6,41 kV/cm.
- 2) In Schritt zwei wurden die Kristalle bei der selben Temperatur durch 750 Zyklen gleicher Feldamplitude aber mit einer Frequenz von 400mHz entaltert.
- 3) In Schritt drei wurde die Alterung der Kristalle bestimmt. Dazu wurde zunächst 15 Sekunden nach Ende von Schritt zwei der Entalterungszustand durch Anlegen eines Alterungsmeßzyklus charakterisiert. Ein Alterungsmeßzyklus besteht aus einem bipolaren Zyklus mit 6,41 kV/cm Amplitude und einer Frequenz von 40 mHz. Diese gewählte Frequenz ist ein Kompromiß zwischen der Zeitauflösung der digitalen Videokamera (Videostandard = 25 Bilder pro Sekunde) und dem Versuch, den Alterungsprozeß nicht durch Umschalten der spontanen Polarisierung, bzw. ein extern angelegtes Feld zu stören.

Danach wurde der Alterungszustand in länger werdenden Zeitintervallen durch Anlegen je eines Meßzyklus charakterisiert. Zuerst wurde nach einer Minute, danach nach 2, 4, 8, 16, 30, 60 und schließlich nach 120 Minuten gemessen, so daß die Alterung von GMO über einen Zeitraum von 241 Minuten bestimmt wurde.

Die Kontrolle der Temperatur wurde mit einer Laborheizplatte (Ika) und kombinierter Fuzzy-Logic- Steuerung bewerkstelligt. Als thermischer Puffer lag zwischen der Aluminiumschale, in der sich unter einer Glasabdeckung der Kristall befand und der Heizplatte eine etwa 3 cm dicke Messingplatte, so daß die Temperatur auf etwa ± 1 K konstant gehalten werden konnte.

Für die AE-Messungen wurden unipolare Zyklen mit einer Amplitude von 6,41 kV/cm und einer Frequenz von 20 mHz verwendet.

3.7.3 Mechanische Defekte in GMO-Einkristallen

Vergleich des Schaltens ohne und mit mechanischen Defekten

Der GMO-Einkristall, in den nachträglich drei seitliche mechanisch mit der Domänenwand wechselwirkende Defekte eingebracht wurden (siehe Abb. 3.7), wurde zuvor unter Aufnahme der AE geschaltet, um später den Einfluß der mechanischen Defekte auf die AE zu untersuchen. Abbildung 3.14 zeigt die Probe vor dem Einbringen der seitlichen Defekte. Zum Schalten wurden unipolare Zyklen mit 100 mHz bei einer

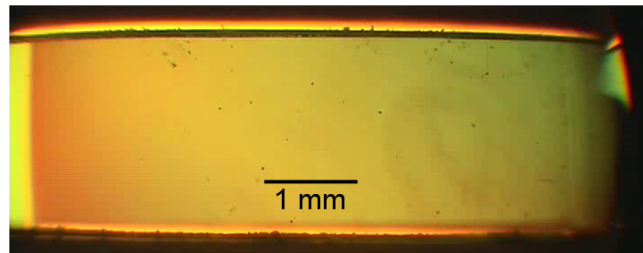


Abbildung 3.14: GMO-Einkristall vor dem Einbringen der drei seitlichen Defekte.

Amplitude von 6,41 kV/cm angelegt.

Nachdem die Defekte eingebracht waren, wurden unipolare Zyklen mit gleicher Frequenz aber höherer Amplitude von 8,33 kV/cm angelegt.

3.7.4 Elektrodendefekte in GMO-Einkristallen

Vergleich des Schaltens ohne und mit Elektrodendefekten

Der Einfluß der elektrischen Defekte generell wurde durch Vergleich von AE- und BHP-Messungen am selben GMO-Einkristall vor und nach dem Einbringen der Elektrodendefekte untersucht. Vor Einbringen der Elektrodendefekte wurde der Kristall mit drei unipolaren Zyklen einer Frequenz von 20 mHz und einer Amplitude von -8,33 kV/cm geschaltet.

Nachdem die Elektrodendefekte eingebracht waren, wurde der Kristall mit 614 asymmetrischen Zyklen einer Frequenz von 40 mHz geschaltet, wobei die maximale Feldstärke, die die Domänenwand von der feldfreien Ausgangsposition wegbewegte, -10 kV/cm betrug, die maximale Feldstärke, die sie zurück zur Ausgangsposition bewegte, 3,33 kV/cm.

Vergleich elektrischer Defekte mit mechanischen

Schließlich sollte auch der Einfluß der mechanischen Defekte auf AE und Schaltdynamik mit dem Einfluß der Elektrodendefekte auf AE und Schaltdynamik ver-

glichen werden. Dazu wurde der GMO-Einkristall mit nur einem flachen seitlichen Defekt, der in Abbildung 3.8 gezeigt ist, mit unipolaren Zyklen einer Feldfrequenz von 10 mHz und einer Feldamplitude von 8,01 kV/cm geschaltet.

Durch Anlegen unipolarer Zyklen mit einer Feldamplitude von 9,61 kV/cm und einer Frequenz von 10 mHz wurde der Kristall mit den Elektrodendefekten geschaltet, um den Einfluß der Elektrodendefekte auf AE und Schaltdynamik mit dem Einfluß des seitlichen flachen Defekts auf AE und Schaltdynamik zu vergleichen. Unter diesen Belastungsbedingungen bewegte sich die Domänenwand nur bis maximal zum dritten Defekt. Die schematische Abfolge der elektrisch detektierbaren Schaltstromspitzen ist in Abbildung 4.29 gezeigt.

3.7.5 Umpolen von SLN-Einkristallen

Die 0,61 mm dicken Kristallplättchen in c-Orientierung wurden mit bipolaren Zyklen einer Frequenz von 20 mHz und einer Spannungsamplitude von 3 kV geschaltet, was einer Feldamplitude von 49,2 kV/cm entspricht. Dann wurden zwei Defekte aufgebracht, wie unter 3.3.3 auf Seite 35 beschrieben. Auch hierbei wurden die gleichen elektrischen Belastungsbedingungen gewählt. Nach zehn Zyklen mit den Defekten wurden diese wieder entfernt. Nachdem die Gelelektroden wieder aufgebracht waren, wurde mit dem zyklischen Schalten fortgefahren. Ein weiteres Experiment mit gleichen elektrischen Belastungen bestand aus dem zyklischem Schalten mit einer Anzahl von 230 Zyklen.

Kapitel 4

Ergebnisse und Diskussion

4.1 Betrachtungen zu Alterung und Entalterung

Wie in den folgenden Abschnitten gezeigt wird, werden sowohl in GMO als auch in SLN starke Alterungs- bzw. Entalterungseffekte beobachtet. Bei Betrachtung eines so einfachen Systems wie eines einachsigen Kristalls mit Elektroden senkrecht zur polaren Richtung stellt sich die Frage, warum es überhaupt eine Triebkraft für Alterung bzw. Entalterung gibt. Wenn die Elektroden exakt senkrecht zur spontanen Polarisierung aufgebracht sind und die Abschirmung durch die Elektroden optimal ist, gibt es keine Triebkraft für eine Ladungsumverteilung, ganz gleich durch welchen mikroskopischen Mechanismus. Das depolarisierende Feld ist der spontanen Polarisierung entgegengerichtet und wird von freien Elektronen auf den Elektroden völlig kompensiert, so daß das Ferroelektrikum im Innern feldfrei ist. Deshalb gibt es in erster Näherung keinen Grund für Alterungseffekte in diesen Systemen.

Offensichtlich gibt es zwischen dem ferroelektrischen Kristall und der Elektrode eine zusätzliche Grenzfläche. Dieser Fall und das daraus folgende Szenario ist in Abbildung 4.1 schematisch skizziert.

Es kann sich also eine dielektrische oder zumindest weniger ferroelektrische Schicht bilden (siehe Abbildung 4.1: dielektrische Schicht), die somit die durch die spontane Polarisierung hervorgerufenen Ladungen (eingekreist, 1), die wiederum das depolarisierende Feld aufbauen, räumlich von den kompensierenden Ladungen (2) auf den Elektroden trennt. Dadurch können nun die äußeren elektrischen Ladungen (2) (aus dem Stromkreis oder der Umgebung) das depolarisierende Feld nicht mehr völlig kompensieren.

Das entstandene übriggebliebene Feld (restliches depolarisierendes Feld E_{rd}) ist somit der spontanen Polarisierung entgegengerichtet und verursacht im Kristallinneren eine Drift von Ladungsträgern zur Grenzfläche an der dielektrischen Schicht. Mit der

Domänenwand an einem Ort baut sich so mit der Zeit ein internes Biasfeld E_{bias} auf, das das restliche depolarisierenden Feld E_{rd} kompensiert. Die Alterung wird somit vom nicht vollständig abgeschirmten Depolarisationsfeld getrieben, da der feldfreie Zustand der energetisch günstigste ist.

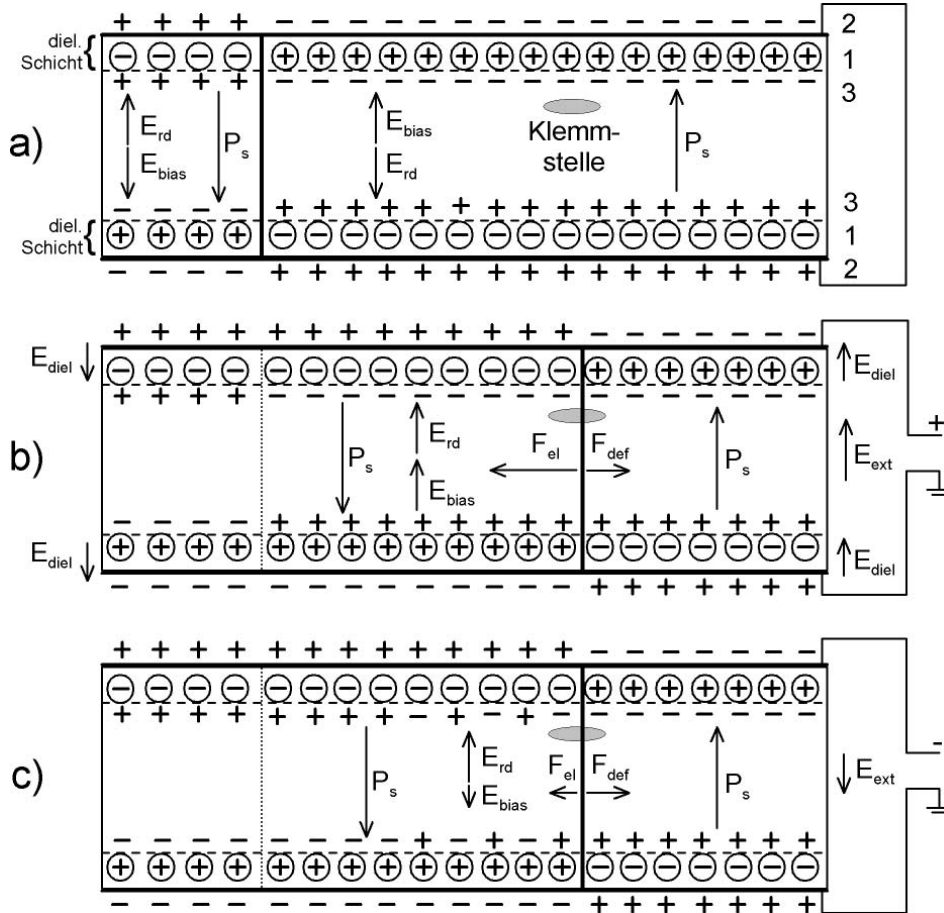


Abbildung 4.1: Ferroelektrikum mit dielektrischer Schicht, die ein internes Biasfeld hervorruft, a) im Gleichgewicht mit der DW in der Ausgangsposition, Klemmstelle skizziert wie in Abb. 3.5 auf Seite 30 gezeigt; b) im ersten Zyklus, wobei die DW die Klemmstelle beim Zurückschalten überwindet; c) nach mehreren Zyklen, wobei die DW die Klemmstelle beim Zurückschalten erst bei negativem externen Feld E_{ext} überwinden kann.

Dieses Modell wird in der Literatur meist als 'Bulk Screening'-Modell bezeichnet [56, 57, 58, 59], da die Ladungen, die das Biasfeld aufbauen, aus dem Kristallinneren kommen.

Grossmann et al. zeigten jedoch, daß anstatt der vom restlichen depolarisierenden Feld E_{rd} getriebenen Ladungen aus dem Inneren des Ferroelektrikums auch injizierte Ladungen von den Elektroden für die Abschirmung des restlichen depo-

larisierenden Feldes verantwortlich sein können [59]. Diese Ladungsinjektion würde durch das Feld in der dielektrischen Schicht (E_{diel} , siehe Abb. 4.1, b)) getrieben, wobei die Tatsache, daß E_{diel} an den Grenzflächen der dielektrischen Schichten zum Ferroelektrikum antiparallel zu E_{bias} ist, hier eine Lokalisierung von Ladungen begünstigt. In [60] zeigten die gleichen Autoren, daß E_{diel} im Falle metallischer Elektroden die Barrierenhöhe Φ_B des Schottky-Kontakts erniedrigt und so den thermisch aktivierten Stromfluß J_S durch die dielektrische Schicht erhöht:

$$J_S = A^{**} T^2 \exp\left(\frac{-e\Phi_B}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{q\Delta\Phi}{k_B T}\right), \quad (4.1)$$

$$\text{mit der Barrierenerniedrigung} \quad \Delta\Phi = \sqrt{\frac{eE_{diel}}{4\pi\epsilon_{diel}}}. \quad (4.2)$$

A^{**} ist hier die effektive Richardson-Konstante, k_b die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur, e die Elementarladung und ϵ_{diel} die dielektrische Konstante der dielektrischen Schicht. Dieses Modell wird 'Interface Screening Model' genannt, da die Ladungen, die in Form eines Biasfeldes das restliche depolarisierende Feld abschirmen, durch die Grenzfläche injiziert werden. In einer früheren Arbeit der gleichen Gruppen [61] wurden PZT-Folien mit ca. 10 nm dünnen SrRuO₃-Schichten zwischen dem PZT und den Platinelektroden untersucht. Die Ergebnisse deuten darauf hin, daß hierbei die Injektion von Ladungsträgern durch die dielektrische Schicht hauptsächlich für die Entstehung des inneren Biasfeldes verantwortlich ist.

Ein drittes Modell zur Erklärung des Auftretens eines inneren Biasfeldes ist das Modell der Orientierung von Defektdipolen [62], das jedoch hauptsächlich für dotierte ferroelektrische Keramiken eine Rolle spielt.

Eine weitere Möglichkeit führt Dawber [63] an, der die Divergenz von gemessenen und tatsächlichen Koerzitivfeldern in ferroelektrischen Dünnschichtkondensatoren für Speicheranwendungen (FERAM) damit begründet, daß für reale Metallelektroden die Ladungsdichte an der Grenzfläche zwischen Ferroelektrikum und Metall nicht beliebig hoch sein kann. Die Kontinuität der dielektrischen Verschiebung an der Grenzfläche führt zur Thomas-Fermi-Abschirmlänge, über die ein elektrisches Feld in den metallischen Elektroden abfällt. Dies hat die gleiche Auswirkung wie eine dielektrische Schicht, nämlich daß das depolarisierende Feld im Inneren des Ferroelektrikums nicht vollständig abgeschirmt wird.

Welches Modell für die hier verwendeten GMO-Einkristalle eher gültig ist, läßt sich nur vermuten. Gegen eine Ladungsträgerinjektion durch die dielektrische

Schicht spricht, daß die Elektrode nicht aus Metall, sondern aus einem hochdotierten Halbleiter besteht. Für eine Entstehung des Biasfeldes durch elektronische Ladungen aus dem Kristallinneren spricht die Erkenntnis, daß in einem GMO-Einkristall ohne Elektroden im Vakuum die Abschirmung des depolarisierenden Feldes durch Emission von Elektronen geschieht [64].

Das Wissen um eine dünne Grenzflächenschicht, die signifikanten Einfluß auf die Eigenschaften eines Ferroelektrikums hat, ist nicht neu. Schon Känzig berichtete 1955 über eine etwa 10 nm dünne Schicht nahe der Oberfläche in BaTiO_3 [65]. Auch in der weiteren Erforschung des Barium-Titanats tauchen solche Oberflächenschichten mit kleinem Wert der dielektrischen Konstanten auf, so z.B. in [66], wo Drougard und Landauer ihr Modell zur Erklärung der Dickenabhängigkeit der Schaltzeiten von BaTiO_3 auf der Existenz einer solchen Schicht aufbauen.

Taylor und Lechner vermuteten, daß der von ihnen beobachtete Wartezeit-Effekt, d.h. die Abnahme der Schaltgeschwindigkeit mit längerer Wartezeit zwischen den einzelnen Umpolungen, auch durch eine Reduktion des effektiven Schaltfeldes durch den Aufbau eines Raumladungsfeldes hervorgerufen worden sein könnte [67].

Jin und Zhu zeigten, daß bei bestimmten Kombinationen ferroelektrischer Dünnschichten mit verschiedenen Elektrodenmaterialien Grenzflächenschichten auftreten, die das Ferroelektrikum gegen das externe elektrische Feld abschirmen und so zu einer Verminderung der relativen Dielektrizitätskonstante und einem Anstieg der Koerzitivfeldstärke führen [68].

4.2 Gadolinium-Molybdat (GMO)

4.2.1 Entalterung fast perfekter GMO-Einkristalle

Die Entalterung fast perfekter GMO-Einkristalle im Rahmen dieser Arbeit wurde in einer Kooperation mit dem 'Ferroelectric Laboratory' des 'Institute for Physics And Applied Mathematics' der 'Ural State University' in Ekaterinburg (Russische Föderation) simuliert. Bei diesen Simulationen wurde beachtet, daß das interne Biasfeld nur im statischen Zustand räumlich gleichförmig ist. Bei zyklischem Schalten ist die DW-Kinetik ein sich iterativ entwickelnder Prozeß, der somit von der Kinetik des vorhergehenden Zyklus abhängt, das heißt von der räumlichen Verteilung der Verweildauern im umgepolten Zustand [69, 70]. Dies ist in Abbildung 4.2 schematisch gezeigt. (a) zeigt einen idealen Modellkristall mit der Domänenwand in der Mitte, die durch bipolare Dreiecksfelder zyklisch bewegt wird. In b) ist die Entwicklung der räumlichen Verteilung des internen Biasfeldes dargestellt, in c) die daraus folgende

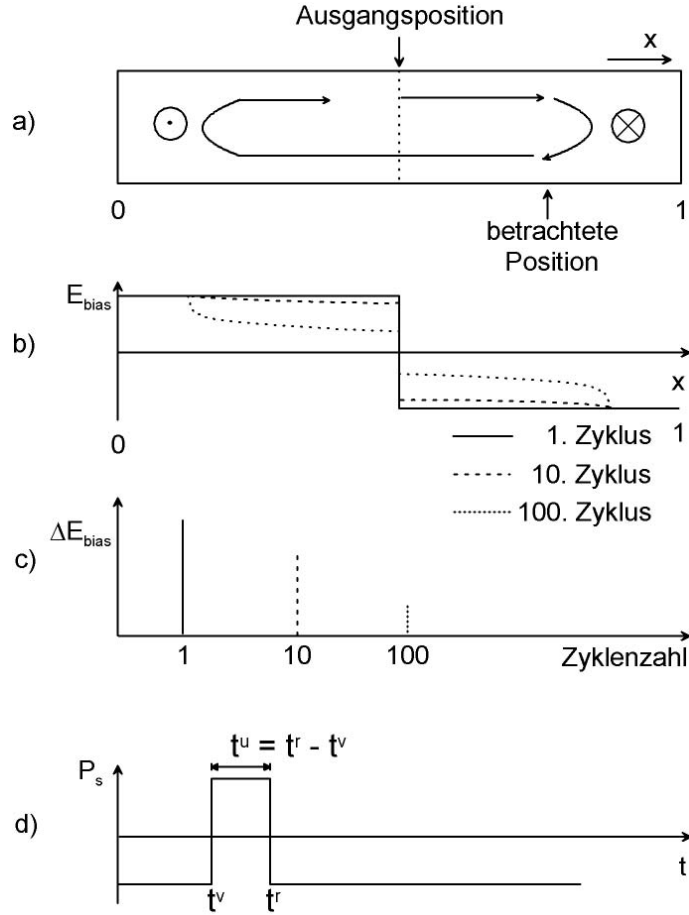


Abbildung 4.2: Entwicklung des internen Biasfeldes als sich iterativ entwickelnder Prozeß, a) Domänenkonfiguration des Modellkristalls; b) räumliche Verteilung des internen Biasfeldes in Abhängigkeit der Zyklenzahl; c) daraus folgende Reduzierung des Biasfeldsprungs an der Ausgangsposition; d) Verweildauer der betrachteten Position im umgepolten Zustand für einen Zyklus.

Verkleinerung des Biasfeldsprungs an der Ursprungsposition der DW mit der Zyklenzahl. (d) zeigt für einen Zyklus die Verweildauer einer bestimmten Position im umgepolten Zustand. Die Zeitdauer eines Ortes im umgepolten Zustand pro Zyklus t^u errechnet sich folgendermaßen: $t^u = t^r - t^v$, wie aus den Abbildungen 3.13, bzw. 4.2 ersichtlich wird. Für die Simulation wurde der Modellkristall als eindimensionale Anordnung von Elementen diskretisiert. Das lokale Schaltfeld $E_{lok}(x, t, N)$ an einer bestimmten Position x zur Zeit t im Zyklus N ist die Summe aus dem extern angelegten Feld $E_{ext}(t)$, dem restlichen depolarisierenden Feld $E_{rd}(x, t, N)$ und dem internen Biasfeld $E_{bias}(x, N)$, das sich im vorherigen Zyklus gebildet hat:

$$E_{lok}(x, t, N) = E_{ext}(t) + E_{rd}(x, t, N) + E_{bias}(x, N). \quad (4.3)$$

Die Domänenwandgeschwindigkeit $v(E_{lok})$ wird als proportional zum lokalen elektrischen Feld angenommen [35]:

$$v(E_{lok}) = \mu(E_{lok} - E_{thr}) , \quad (4.4)$$

wobei E_{thr} die Schwellfeldstärke ('threshold') ist, unterhalb der keine Domänenwandbewegung auftritt; μ ist die Domänenwandbeweglichkeit. Eine mögliche Ursache dieses viskosen Verhaltens ist die Nukleation der umgekehrt polarisierten Domäne über Stufen entlang der Domänenwand, die sich in (110)-Richtung ausbreiten [71]. Dies wurde von Rosenman et al. durch Schalten eines GMO-Einkristalls ohne Elektroden im Vakuum nachgewiesen [64], wobei der Kristall direkt hinter einem Elektronenvervielfacher mit Phosphorschirm angeordnet war. Die Ausbreitung der Stufe über die Kristallbreite konnte deutlich als Leuchtspur auf dem Schirm ca. 40 ms lang beobachtet werden, bevor sich die Wand während der folgenden 40 ms über die gesamte Länge der Probe bewegte.

Eine andere Erklärung für die viskose DW-Bewegung in GMO ist das Vorhandensein von inneren Ladungsträgern und einem nicht vollständig kompensierten depolarisierenden Feld. Wie oben beschrieben entsteht ein internes Biasfeld, dessen räumliche Verteilung vor allem direkt an der DW einen entscheidenden Einfluß auf die Nukleationswahrscheinlichkeit der umgekehrt polarisierten Domäne hat [72].

In der Simulation wurde kein bestimmter Abschirmmechanismus gewählt. Die Kinetik der Abschirmung wurde durch eine einzige Zeitkonstante τ beschrieben. Die Periode der Schaltzyklen wird mit t_p bezeichnet.

$$E_{bias}(x, N) = E_{bias}(x, N - 1) \exp(-t_p/\tau) + E_{rd} [1 - \exp(-t_p/\tau)] t^u(x, N)/t_p \quad (4.5)$$

Unter der Annahme, daß $t_p \ll \tau$ ist, kann Gleichung 4.5 vereinfacht werden zu:

$$E_{bias}(x, N) = E_{bias}(x, N - 1) (1 - t_p/\tau) - \langle E_{rd}(x, N - 1) \rangle t_p/\tau , \quad (4.6)$$

wobei $\langle E_{rd} \rangle = E_{rd} t^u/t_p$.

Der simulierte Verlauf des Biasfeldsprungs mit der Zyklenzahl (s. Abb. 4.5, rechts) wurde mit Gleichung 4.7 genähert:

$$\Delta E_{bias, sim}(N) = 2E_{bias, 0} \exp(-N/N_e) . \quad (4.7)$$

N_e ist die charakteristische Zyklenzahl der Entalterung, die mit der mittleren Zeit im umgepolten Zustand t^u multipliziert der Zeitkonstante entspricht. Der Effekt der Entalterung repräsentiert einen Anstieg der geschalteten Ladungsmenge, wie hier für relativ stark gealterte Zustände ($|E_{bias, 0}|/E_{rd} > 0,5$) simuliert ist, siehe

Abbildung 4.4 rechts. Die simulierte geschaltete Ladungsmenge wurde mit Gleichung 4.8 gefittet:

$$Q_{s, sim}(N) = Q_{s, \infty} - \Delta Q_e \exp(-N/N_e) . \quad (4.8)$$

$Q_{s, \infty}$ ist die maximale geschaltete Ladungsmenge nach unendlich langem Zyklieren, ΔQ_e die Ladungsamplitude, N_e ist auch hier die charakteristische Zyklenzahl der Entalterung.

Ein Vergleich der Entalterung von nahezu perfekten GMO-Einkristallen mit Simulationsergebnissen zeigt qualitativ eine sehr gute Übereinstimmung, wie in den Abbildungen 4.3 - 4.6 zu sehen ist. Für die experimentellen Ergebnisse der geschalteten Ladungsmenge (Abb. 4.4, links) und des Biasfeldsprungs (Abb. 4.5, rechts) war ein Fitten mit nur einer Relaxationszeit nicht effektiv, daher wurden Exponentialgleichungen zweiter Ordnung verwendet:

$$Q_{s, exp}(N) = Q_{s, max} - \Delta Q_{s1} \exp(-N/N_{e1}) - \Delta Q_{s2} \exp(-N/N_{e2}) , \quad (4.9)$$

$$\Delta E_{bias, exp}(N) = E_{bias, max} + \Delta E_{bias1} \exp(-N/N_{e1}) - \Delta E_{bias2} \exp(-N/N_{e2}) . \quad (4.10)$$

Mit Gleichung 4.9 wurden die experimentellen Datenpunkte der geschalteten Ladungsmenge gefittet, was die charakteristischen Zyklenzahlen $N_{e1} = 35 \pm 3$ und $N_{e2} = 1370 \pm 310$ ergab. Bei einer Periodendauer von 0,1 s unter der Annahme daß der Kristall sich pro Zyklus im Mittel 0,05 s im umgepolten Zustand befand, ergeben sich aus der Entalterung der geschalteten Ladung Entalterungszeitkonstanten von $\tau_{e1} = 1,75 \pm 0,15$ s und $\tau_{e2} = 68,5 \pm 15,5$ s.

Gleichung 4.10 wurde verwendet, um den experimentellen Verlauf des Biasfeldsprungs mit der Zyklenzahl zu fitten. Es wurden die charakteristischen Zyklenzahlen $N_{e1} = 27 \pm 3$ und $N_{e2} = 1650 \pm 280$ erhalten, die unter der gleichen Annahme wie zuvor bei der geschalteten Ladung Entalterungszeitkonstanten von $\tau_{e1} = 1,35 \pm 0,15$ s und $\tau_{e2} = 82,5 \pm 14$ s liefern.

Die jeweiligen Entalterungszeitkonstanten stimmen gut überein, so daß sich insgesamt für die DW-Bewegung in den fast perfekten GMO-Einkristallen unter den hier gewählten elektrischen Belastungsbedingungen Entalterungszeitkonstanten von $\tau_{e1} = 1,55 \pm 0,2$ s und $\tau_{e2} = 75,5 \pm 7$ s ergaben.

Auch Bol'shakova et al. fanden für das Umschalten von GMO zwei Relaxationszeiten [73], die jedoch nicht näher evaluiert wurden.

In den Meßergebnissen ist für den Schaltstrom (s. Abb. 4.3) und für die räumliche Verteilung des internen Biasfeldes (s. Abb. 4.6) eine deutliche Asymmetrie im Vergleich zu den jeweiligen Simulationsergebnissen zu sehen. Dies rührt daher, daß in

den realen Proben einerseits die Ursprungsposition der DW nie genau in der Mitte der Probe war, wie dies simuliert wurde, andererseits geringe Stöchiometriegradienten aus der Kristallzucht vorhanden waren. In der Simulation dagegen war der Modellkristall ideal homogen.

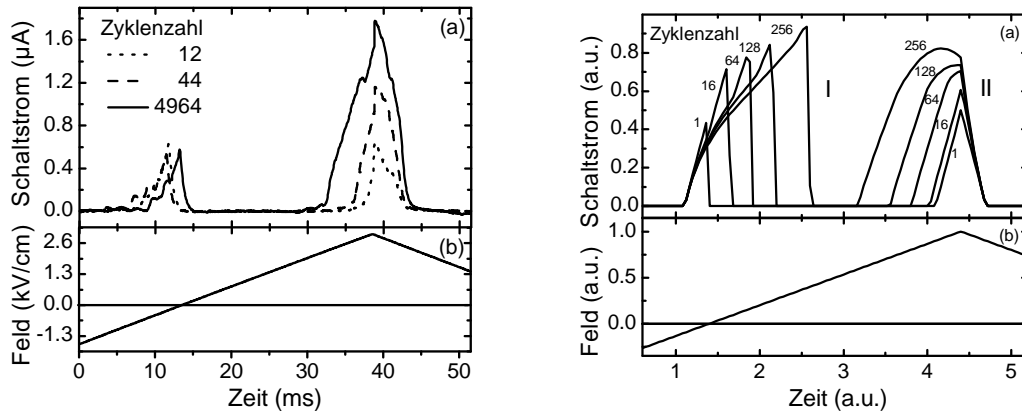


Abbildung 4.3: Entalterung in GMO: Entwicklung des Schaltstroms mit elektrischem Zyklieren, links Meß-, rechts Simulationsergebnis.

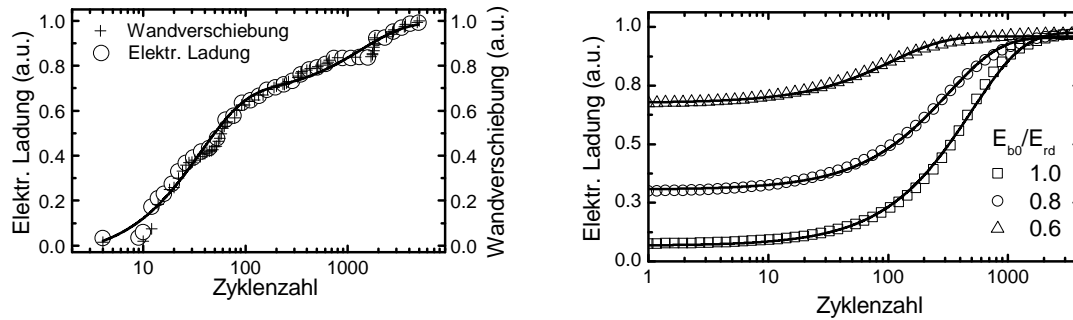


Abbildung 4.4: Entalterung in GMO: Vergrößerung der geschalteten Ladungsmenge, links Meß-, rechts Simulationsergebnis.

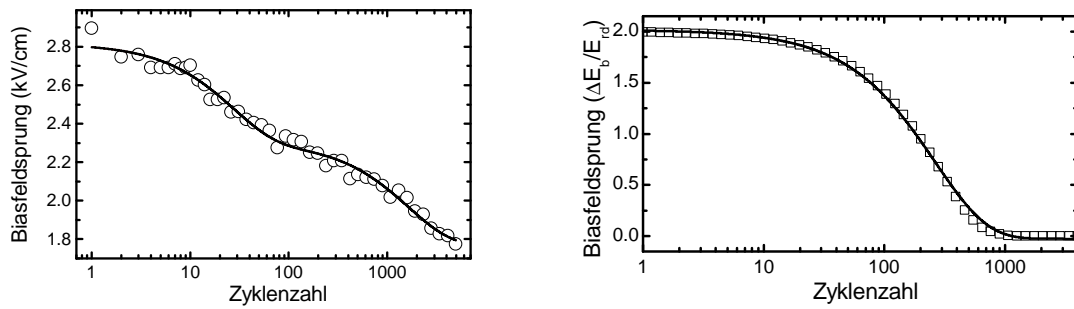


Abbildung 4.5: Entalterung in GMO: Entwicklung des Bias-Feldsprungs mit elektrischem Zyklieren, links Meß-, rechts Simulationsergebnis.

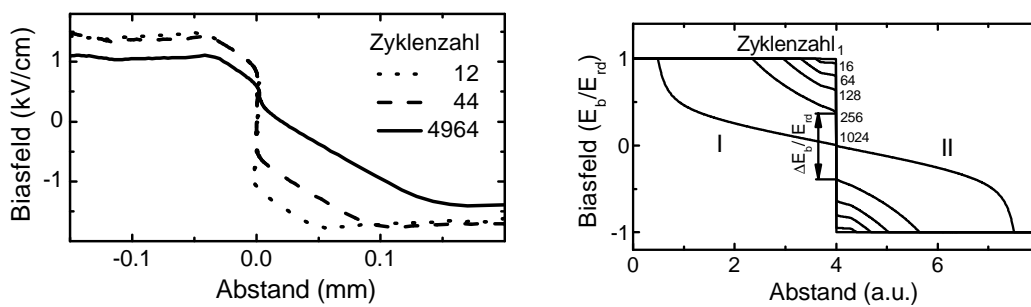


Abbildung 4.6: Entalterung in GMO: Räumliche Verteilung des internen Biasfeldes, links Meß-, rechts Simulationsergebnis.

4.2.2 Entalterung von GMO-Einkristallen mit Kristallwachstumsdefekten

In Abbildung 4.7 sind die gemessenen Feldstärken E_{frei} , bei denen die Domänenwand auf dem Weg zurück zur Ausgangsposition von der sie klemmenden Defektstelle frei wird, gegen die Zyklenzahl aufgetragen. Diese Feldstärke korrespondiert mit der Zeit, die aus den Videodateien für jeden Zyklus erhalten wurde (schematisch t^r in Abb. 3.13 auf Seite 40).

Die gemessenen Verläufe für verschiedene Temperaturen wurden mit einer Exponentialgleichung erster Ordnung gefittet:

$$E_{frei}(N) = E_{frei,max} + \Delta E_{frei} \exp(-N/N_e) \quad (4.11)$$

Aus den stark unterschiedlichen Verläufen von $E_{frei}(T)$ wurde geschlußfolgert, daß

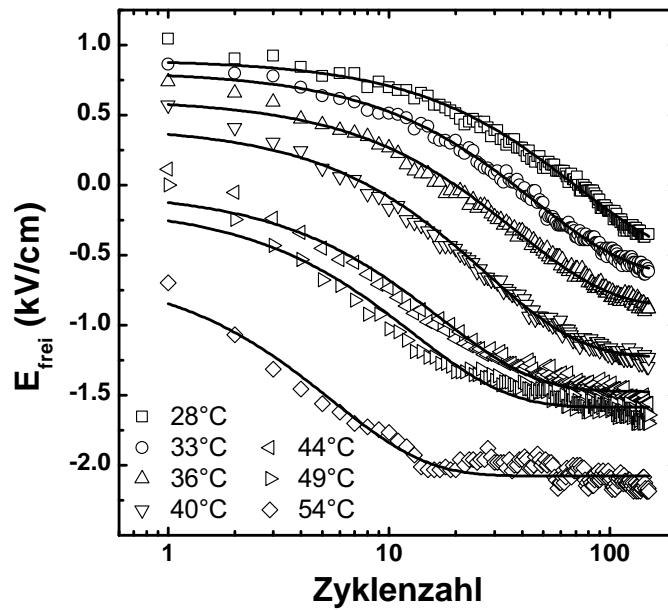


Abbildung 4.7: Entalterung in GMO bei verschiedenen Temperaturen.

der Prozeß der Entalterung thermisch aktiviert ist. Unter dieser Annahme und der Annahme einer einfachen *Arrhenius*-Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten, die hier den effektiven Zyklenzahlen $N_e(T)$ entspricht, konnte nach Gleichung 4.12 die Aktivierungsenergie $W_{A,e}$ bestimmt werden.

$$N_e \propto \exp(-W_{A,e}/(k_B T)) \quad (4.12)$$

In der Arrhenius-Auftragung $\ln(1/N_e)$ gegen $1/T$, wie in Abbildung 4.8 gezeigt, ist die Steigung der gefitteten Geraden nach Gleichung 4.12 gleich $-W_{A,e}/k_B$ und die Aktivierungsenergie $W_{A,e}$ beträgt $0,79 \pm 0,06$ eV.

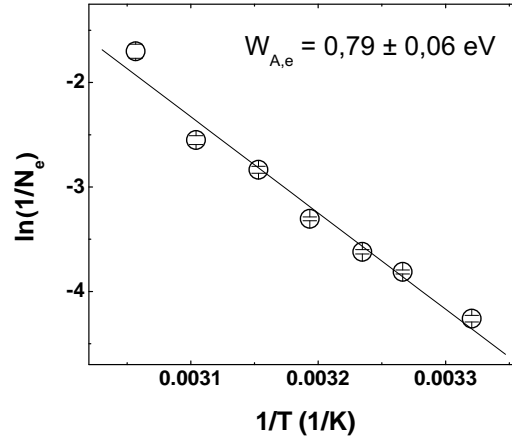


Abbildung 4.8: Arrhenius-Auftragung zur Entalterung in GMO.

4.2.3 Alterung von GMO-Einkristallen mit Kristallwachstumsdefekten

Die Verläufe von $E_{frei}(T)$ gegen die Zyklenzahl der Alterungsexperimente sind in Abbildung 4.9 dargestellt. Wie aus der Abbildung ersichtlich, ist auch die Alterung stark temperaturabhängig. Die Daten wurden nur bis zu einer Zeit von 3700 s gefittet, um eine Vergleichbarkeit mit den Entalterungsexperimenten herzustellen. Dort beträgt die Zeit im geschalteten Zustand bei 150 gemessenen Zyklen 3750 s, unter der Annahme, daß der Kristall am Ort der Markierungsdefektstelle im Mittel die Hälfte der Zyklendauer im geschalteten Zustand verweilt. Vor allem in den Alterungsverläufen für 54 und 48°C ist zu erkennen, daß für längere Alterungszeiten ein weiterer Mechanismus beiträgt. Zum Fitten der Alterung wurde analog zum Fitten der Entalterung eine Exponentialgleichung erster Ordnung verwendet (s. Gl. 4.13). Aus der Arrhenius-Auftragung (Abb. 4.10) läßt sich analog zur Entalterung die Aktivierungsenergie der Alterung ermitteln. Für den Alterungsprozeß beträgt $W_{A,a}$ etwa $0,72 \pm 0,06$ eV, so daß a priori davon ausgegangen werden kann, daß die dominanten Ladungsträger für Alterung und Entalterung die selben sind.

$$E_{frei}(N) = E_{frei,min} - \Delta E_{frei} \exp(-t_a/\tau_a) \quad (4.13)$$

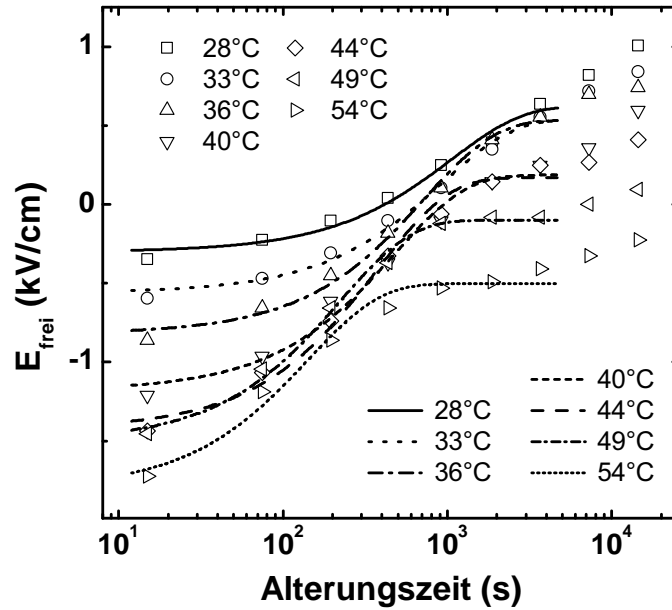


Abbildung 4.9: Alterung in GMO bei verschiedenen Temperaturen.

Ein Vergleich der Zeitkonstanten von Alterung und Entalterung in GMO ist in Abbildung 4.11 gezeigt. Wie in der Auftragung zu erkennen ist, sind außer für 28°C die jeweiligen Zeitkonstanten praktisch gleich. Die Zeitkonstanten der Alterung wurden direkt aus den Fits, d.h. durch Gleichung 4.13 bestimmt.

Bei der Entalterung wurden aus den Fits (Gleichung 4.11) effektive Zyklenzahlen N_e erhalten. Diese wurden zur Errechnung der Entalterungszeitkonstanten mit einer mittleren Zeitdauer der Position der Klemmstelle im umgepolten Zustand $t^{\bar{u}}$ multipliziert: $\tau_e = N_e \cdot t^{\bar{u}}$. Dabei wurde für $t^{\bar{u}}$ nicht die Hälfte der Zyklendauer (25 s), sondern eine geringere Zeitdauer von 20 s angenommen, da $t^u = 25$ s erst im entalterten Zustand erreicht wird.

Bei 28°C ist die Kinetik der Entalterung derart verlangsamt, daß selbst eine mittlere Zeitdauer im umgepolten Zustand $t^{\bar{u}} = 20$ s zu einer Überschätzung der Zeitkonstante der Entalterung im Vergleich zu der der Alterung führt (s. Abb. 4.11).

Nach Shur und Rumyantsev [74] ist bekannt, daß die Prozeßrate der Abschirmung durch Ladungsträger aus dem Kristallinneren stark temperaturabhängig ist und durch Erhitzen der Probe um Größenordnungen beschleunigt werden kann. In dieser Arbeit wurden die Raten ($= 1/\tau$) bei einer Temperaturerhöhung um 26°C von 28 auf 54°C um eine Größenordnung beschleunigt, wie aus Abbildung 4.11 ersichtlich.

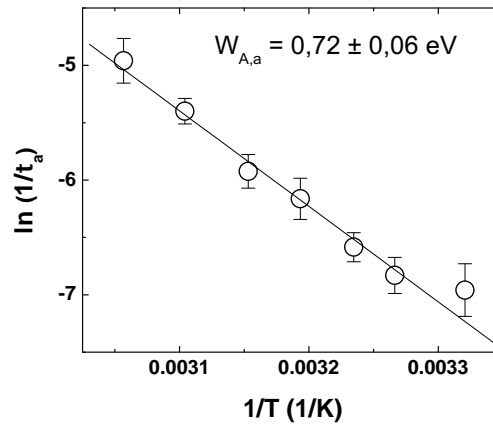


Abbildung 4.10: Arrhenius-Auftragung zur Alterung in GMO.

Die Vermutung, daß es sich in GMO bei Alterung und Entalterung um den selben Prozeß handelt, der jeweils in umgekehrten Richtungen abläuft, wird zum einen durch die praktische Gleichheit der jeweiligen Zeitkonstanten, zum anderen durch die Tatsache, daß die Aktivierungsenergien ebenfalls praktisch gleich sind, gestützt.

Die Zeitkonstanten von Entalterung und Alterung des Schaltens bei 20 mHz in Kristallen mit eingewachsenen Defekten sind viel größer als die beiden Zeitkonstanten der Entalterung der fast perfekten GMO-Kristalle, die mit 10 Hz geschaltet wurden. Skaliert man diese Werte auf die Periodendauer des 20 mHz-Experiments, ergeben sich $\tau_{e1} = 775 \text{ s}$ und $\tau_{e2} = 37750 \text{ s}$. Die erste Zeitkonstante ist dann für eine Temperatur von 25°C immer noch rund die Hälfte kleiner, als für die Kristalle mit den eingewachsenen Defekten für diese Temperatur zu erwarten gewesen wäre, aber da die Kristalle quasi defektfrei sind, macht es Sinn, daß die Zeitkonstante kleiner ist. Ein Analog zur skalierten Relaxationszeit τ_{e2} kann bei Zyklenzahlen von nur 150 nicht gefunden werden; Bei der Alterung macht sich dieser Prozeß ab Alterungszeiten, die etwa eine Größenordnung kleiner sind, vor allem bei erhöhten Temperaturen ab etwa 40°C bemerkbar, konnte jedoch nicht verlässlich evaluiert werden.

Bei einer theoretischen Betrachtung der Alterung in uniaxialen Systemen fand Balke ebenfalls ein logarithmisches Zeitgesetz [75]:

$$x_s(t) = a[1 - \exp(-bt)], \quad (4.14)$$

das analog zu den hier experimentell gefundenen Gleichungen zur Beschreibung der Alterung bzw. Entalterung ist (vergleiche Gl. 4.14 mit Gl. 4.13 bzw. Gl. 4.11). a und b sind systemabhängige Konstanten. Mit x_s wird der Ort des sich ausbildenden

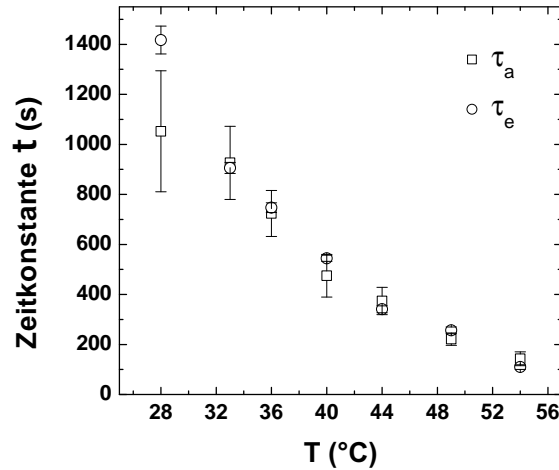


Abbildung 4.11: Vergleich der Zeitkonstanten von Alterung und Entalterung in GMO.

Defektkonzentrationsprunges in einer Domäne bezeichnet, wobei für die Ladungsträgerbewegung reine Drift angenommen, d.h. die Diffusion vernachlässigt wurde, um die erhaltene Differentialgleichung analytisch lösen zu können. Bei Einbeziehung der Diffusion ist das Problem nur noch numerisch zu lösen. Die Werte für x_s zeigen einen vergleichbaren Verlauf, sind jedoch erwartungsgemäß etwas geringer, da die Diffusion der Drift entgegenwirkt. In ihrer Arbeit ging Balke von einem einzigen Ladungsträgertyp und einer homogenen Anfangsdefektverteilung aus, weiterhin wurde angenommen, daß die Ladungsträger die Domäne nicht verlassen können.

Die abgeschätzten Rückstellkräfte auf 180°- und 90°-Domänenwände in BaTiO₃ werden von ihr mit 10⁷ N/m² angegeben und sind somit wesentlich größer als der Einfluß der Defektdipole aus dem bisher verbreiteten Alterungsmodell nach Arlt [62].

Kalinin, Johnson und Bonnell [76] untersuchten die Abschirmung einer BaTiO₃ (100)-Oberfläche und fanden für die Abschirmungskinetik eine schwache Temperaturabhängigkeit mit einer Aktivierungsenergie von ≈ 4 kJ/mol, was etwa 0,04 eV entspricht. Dieser Wert ist signifikant kleiner als der für eine (001)-GMO-Oberfläche gefundene von rund 0,7 eV, doch handelt es sich hier um ein anderes System. Der wesentlichste Unterschied war, daß der BaTiO₃ -Kristall nicht mit Elektroden versehen war, so daß sich möglicherweise keine dielektrische Schicht bilden konnte, was eine Abschirmung, sei es durch Ladungsträger aus dem Kristallinneren oder solche aus der Umgebung, viel leichter macht.

4.2.4 Wechselwirkung mit eingewachsenen Kristalldefekten in GMO

In GMO-Einkristallen mit eingewachsenen Defekten erzeugen die diskontinuierlichen Bewegungen des Klemmens und Wiederlosreißen der Domänenwand an der Position der größten Wechselwirkung (siehe Abb. 3.5) in jedem Zyklus AE, die vom Entalterungszustand und von der Temperatur abhängig sind. Abbildung 4.12 (a) zeigt die AE-Amplituden von drei Zyklen bei 10°C im gealterten Kristall. Die AE dreier Zyklen im stärker entalterten Kristall nach etwa 80 Zyklen sind in (b) dargestellt.

In Abbildungen 4.13 sind die AE-Amplituden dreier Zyklen bei 20°C im gealterten (a) und im stärker entalterten Zustand (b) (nach ca. 90 Zyklen) dargestellt. Das angelegte Feld hatte hier und bei den folgenden 30°C-Messungen eine andere Richtung, da der Kristall um 180° verdreht in die AE-Wanne eingebaut war, was jedoch keinerlei Auswirkungen auf die Messungen hatte.

Bei 30°C wurde eine weitere Meßreihe durchgeführt. Abbildung 4.14 (a) zeigt die AE-Amplituden von drei Zyklen im gealterten GMO-Einkristall. Nach etwa 65 Zyklen sind die AE-Amplituden dreier Zyklen im entalterten Zustand in Abbildung 4.14 (b) gezeigt, wo zu erkennen ist, daß die Domänenwand erst nach Beenden des Zyklus, d.h. im bereits feldfreien Zustand zurückschaltet. Die Probe ist hier schon so weit entaltert, daß die Domänenwand dem äußeren Feld kaum noch folgt, da das innere Biasfeld und damit die Rücktriebkraft durch das wiederholte Umpolen stark abgenommen hat.

Diese Situation, in der die DW erst bei umgekehrtem Vorzeichen des angelegten Feldes die Klemmstelle überwinden kann, ist in Abbildung 4.1 c) schematisch dargestellt. In b) ist das System bestrebt, das hohe innere Feld (Summe aus restlichem depolarisierendem Feld E_{rd} und internem Biasfeld E_{bias}) durch Umpolen abzubauen, was eine rückwärtsgerichtete hohe elektrische Triebkraft auf die DW ausübt, so daß sie noch bei positivem äußeren Feld E_{ext} zurückschaltet. In c) ist $E_{bias} + E_{rd}$ soweit vermindert, daß die elektrische Triebkraft nicht ausreicht, die DW von der Klemmstelle loszureißen, und erst wenn die Richtung des äußeren Feldes umgekehrt ist, springt die DW zurück in die Ausgangsposition. Dies ist ebenfalls in 4.2.2 in Abbildung 4.7 der Fall, wenn E_{frei} negative Werte annimmt.

Die AE-Amplituden des Vorwärtsschaltens sind jeweils bei höheren Feldstärken zu finden, die des Zurückschaltens entsprechend bei niedrigeren Feldstärken, wie in Abbildung 3.13 auf Seite 40 skizziert. Der Fall, daß die mit t_n^r korrespondierende Feldstärke gleich Null wird, ist in Abbildung 4.14 (b) gezeigt. Negative Feldstärken, bzw. solche mit umgekehrtem Vorzeichen konnten hier jedoch nicht gemessen

werden, da mit unipolaren Zyklen geschaltet wurde. Deshalb liegen die AE des Zurückschaltens alle bei 0 V. Die Ratenabhängigkeit der Feldstärke ist hier nicht zu beobachten, da jeweils auf das Zurückschalten gewartet wurde.

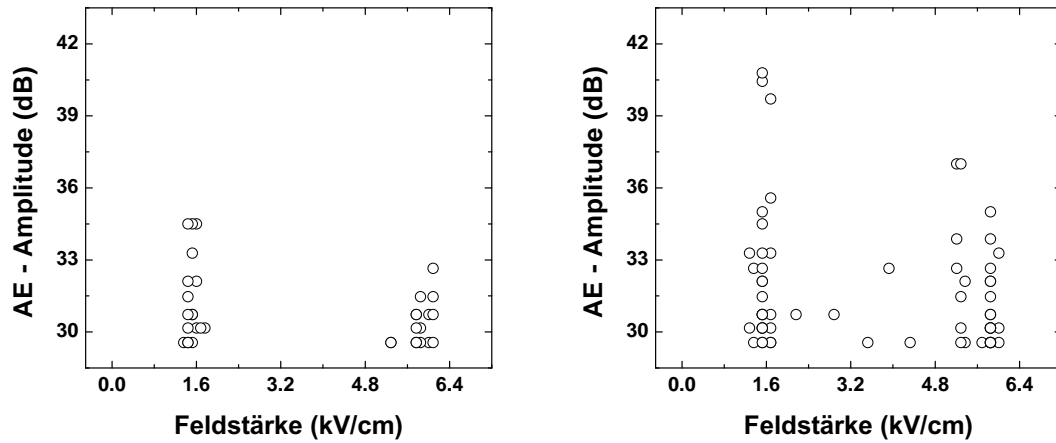


Abbildung 4.12: AE in GMO bei 10°C links (a) in gealtertem, rechts (b) in entaltertem Zustand.

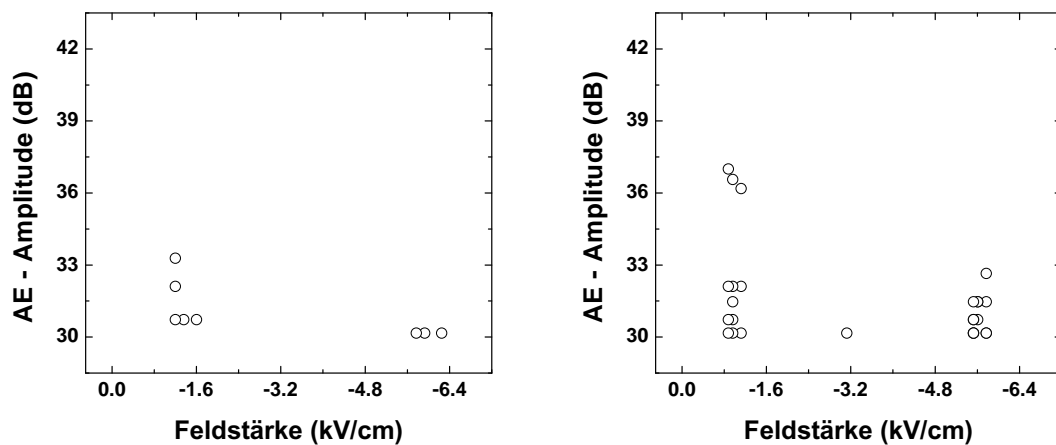


Abbildung 4.13: AE in GMO bei 20°C links (a) in gealtertem, rechts (b) in entaltertem Zustand.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.1 dargestellt. Insgesamt ist zu erkennen, daß mit steigenden Temperaturen die AE-Amplituden abnehmen, zwischen 10°C und 20°C bedeutend stärker als zwischen 20°C und 30°C. Weiterhin läßt sich der Tabelle sowie den Abbildungen 4.12 - 4.14 entnehmen, daß die AE-Amplituden vom gealterten zum entalterten Zustand ansteigen. Die mittlere Domänenwandgeschwindigkeit

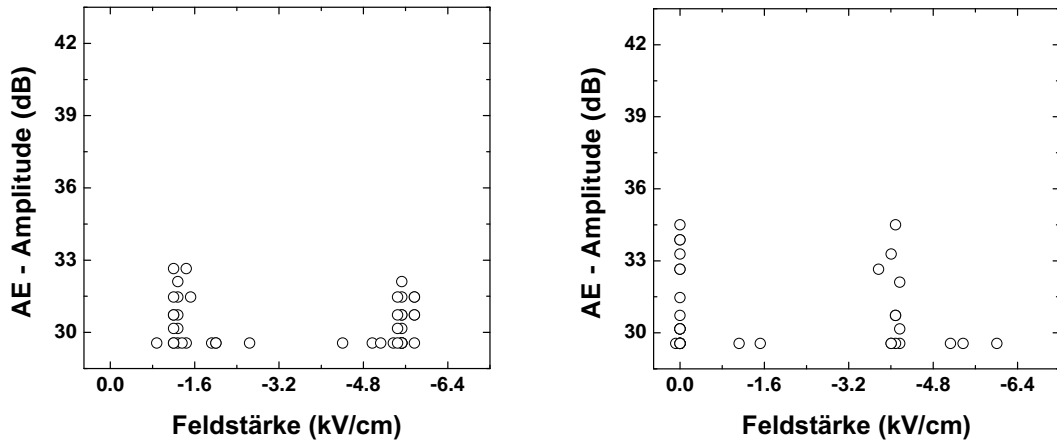


Abbildung 4.14: AE in GMO bei 30°C links (a) in gealtertem, rechts (b) in entaltertem Zustand.

\bar{v} wächst mit zunehmender Entalterung ebenfalls an. Bei der tiefsten Temperatur läßt sich der Geschwindigkeitsanstieg noch nicht erkennen, weil hier die Entalterung sehr langsam verläuft und nach 80 Zyklen noch nicht weit genug fortgeschritten ist. Trotzdem werden auch hier die maximalen AE-Amplituden lauter.

Die AE-Amplituden der drei Zyklen in jeder der Abbildungen 4.12 - 4.14 stammen nicht von aufeinanderfolgenden Zyklen, daher liegen die Feldstärken des Auftretens der maximalen AE-Amplituden jeweils bei unterschiedlichen Werten. Das heißt, auch während der Charakterisierung von jeweils ge- und entaltertem Zustand fand weiterhin Entalterung statt. Die Tendenz, daß ein stärker entalterter Zustand mit lauterem AE-Amplituden korreliert, ist auch hier deutlich zu erkennen, z.B. im entalterten Zustand bei 20°C (Abb. 4.13 (b)), wo das Zurückschalten AE mit Amplituden größer als 38 dB erzeugt: je kleiner die Feldstärke, bei der die Rückschaltung stattfindet (d.h. je stärker entaltert), desto höher die AE-Amplitude. Sowohl beim Vorwärts- als auch beim Rückwärtsschalten im entalterten Zustand bei 10°C (in Abb. 4.12 (b)) sind jeweils die AE bei kleineren Feldern lauter. Bei 30°C ist dieser Effekt kaum noch zu erkennen.

Für diese Art von Kristallen ist nachgewiesen, daß AE und BHP nicht immer gleichzeitig auftreten [77]. Die Ultraschallspektren von solchen AE-Ereignissen, die gleichzeitig mit BHP auftreten, sind deutlich verschieden von denen, die sich nicht mit BHP überschneiden. Die DW beginnt sich bei schwacher Feldüberhöhung wie hier gegeben, durch Nukleation von Stufen zu bewegen [57], was beim ersten Schalten mit relativ vielen AE-Ereignissen verbunden ist [77]. Bei weiterem zyklischen Schal-

T (°C)			10	20	30
gealtert	Bewegung vorwärts	\bar{v} (mm/s)	1	1	1
		AE_{\max} (dB)	33	30	32
	Bewegung rückwärts	\bar{v} (mm/s)	2,5	4	7
		AE_{\max} (dB)	34,5	33	33
entaltert	Bewegung vorwärts	\bar{v} (mm/s)	1	1,5	2,5
		AE_{\max} (dB)	37,5	33	34,5
	Bewegung rückwärts	\bar{v} (mm/s)	2,5	10	14
		AE_{\max} (dB)	41	37	34,5

Tabelle 4.1: Domänenwandbewegung in GMO mit eingewachsenen Defekten bei verschiedenen Temperaturen und in verschieden stark gealterten Zuständen. Gezeigt sind die Werte der mittleren DW-Geschwindigkeit und der maximalen AE-Amplituden bei verschiedenen Temperaturen jeweils für die Vorwärts- und Rückwärtsbewegung im gealterten und entalterten Zustand desselben Kristalls. \bar{v} wurde auf einer etwa 2 mm langen Meßstrecke zwischen der Ausgangsposition und der Klemmstelle gemessen.

ten ist auch hier zu erkennen, daß die AE-Amplituden mit der Zyklenzahl ansteigen, was sehr gut mit den Ergebnissen dieser Arbeit übereinstimmt.

Es wurde schon früher gezeigt, daß das Losreißen der Domänenwand von gealterten Positionen durch BHP nicht detektiert werden kann, da der Ladungsfluß auf die Elektroden durch die Stufennukleation der umgekehrt polarisierten Domäne sehr klein ist. Akustisch kann dieser Prozeß nachgewiesen werden, da durch Stufenbewegungen der DW diese selbst zu Schwingungen angeregt wird und als schwingende Membran Schallwellen emittiert. Für diskontinuierliche Sprünge über größere Kristallbereiche sind für AE und BHP sehr wohl Koinzidenzen zu finden [78].

4.2.5 Entalterung, BHP und AE in GMO-Einkristallen mit nachträglich eingebrachten Defekten

Mechanische Defekte

Auch mechanische Defekte haben einen Einfluß auf die Domänenwanddynamik, dieser ist allerdings nicht so ausgeprägt, wie bei den Elektrodendefekten. In Abbildung 4.15 sind die AE beim Schalten des Kristalls vor Einbringen der drei seitlichen Defekte gezeigt. Die lautesten AE liegen bei etwa 38 dB. Nach Einbringen der seitlichen Defekte wurde der Kristall erneut geschaltet und dabei die AE aufgenommen, das Ergebnis ist in Abbildung 4.16 gezeigt. Die lautesten AE liegen immer noch bei 38 dB, allerdings hat sich die Zahl der Ereignisse mit kleinerer Amplitude aufgrund der Wechselwirkungen der Domänenwand mit den Defekten erhöht. Die Auswirkungen auf die Domänenwanddynamik sind also nicht sonderlich ausgeprägt, was durch eine Finite-Elemente-Modellierung (FEM) bestätigt wurde, wie weiter unten in 4.2.6 gezeigt.

Ebenfalls zu erkennen ist, daß beim Schalten in konstanten Zeitabständen wie in Abbildung 4.16 die Domänenwandbewegung nahezu *vollständig reproduzierbar* ist, was in der rechten Auftragung daran zu erkennen ist, daß die drei lautesten AE nahezu bei der gleichen Feldstärke und mit gleichen Amplituden erscheinen. In Abbildung 4.15 hingegen wurden die Zyklen von Hand gestartet, also mit leicht variierenden Zeitabständen zwischen den einzelnen Zyklen. Das hat zur Folge, daß das innere Biasfeld nicht im dynamischen Gleichgewicht ist, sondern sich verändert und somit verändert sich auch die von außen beobachtbare Feldstärke, bei der das Schalten stattfindet. Auch die Triebkräfte zum Überwinden der Defekte variieren dann, was sich in einer Variation der AE-Amplituden widerspiegelt.

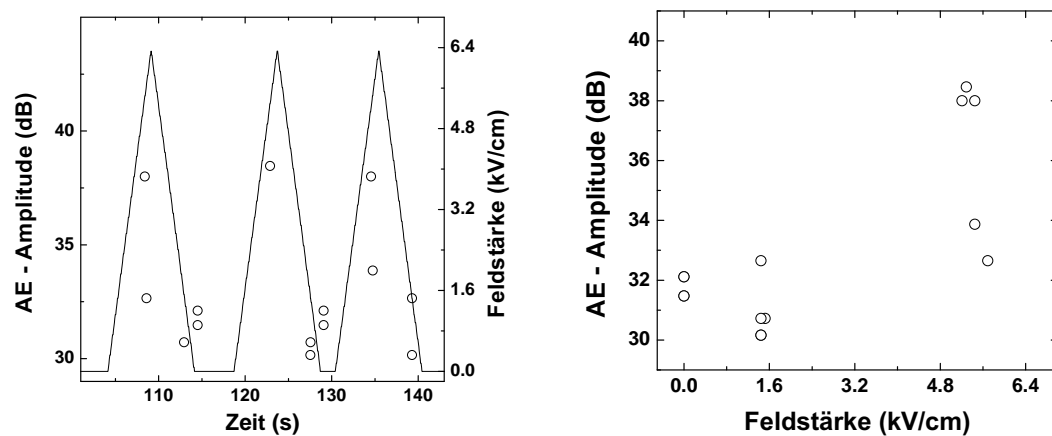


Abbildung 4.15: AE im GMO-Einkristall ohne seitliche Defekte, siehe Abb. 3.14.

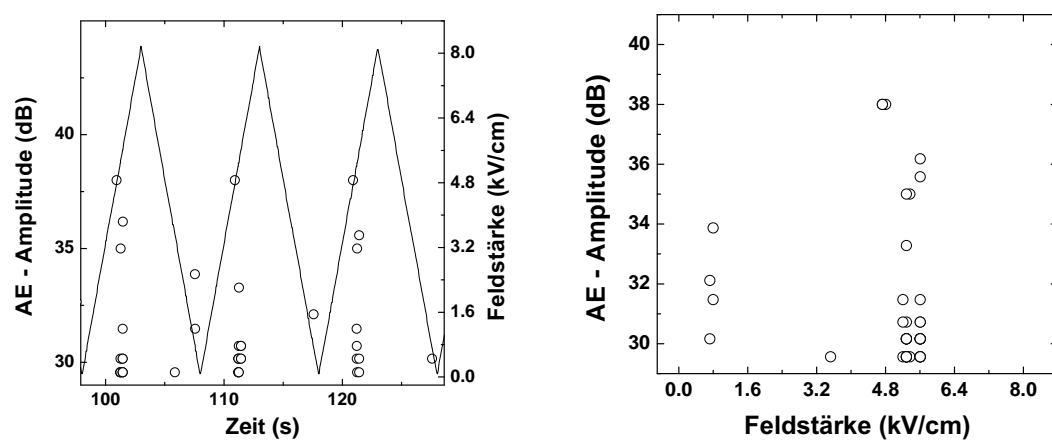


Abbildung 4.16: AE im GMO-Einkristall mit seitlichen Defekten, siehe Abb. 3.7.

In dem Kristall mit nur einem seitlichen Defekt (Abb. 3.8) bestand sowohl die Vorwärts- als auch die Rückwärtsbewegung der Domänenwand aus je einem Sprung über den Defekt zum jeweils anderen Ende des Bewegungsbereichs.

Das Zurückspringen der Wand über den Defekt ist deutlich vom Entalterungszustand der Probe abhängig. Zum einen nimmt die maximale Geschwindigkeit der Domänenwand mit zunehmender Entalterung zu, wie in den Abbildungen 4.17 und 4.18 zu erkennen ist. Jede der vier Kurven ist aus mindestens zwei Messungen mit vergleichbaren Entalterungszuständen gemittelt. Ferroelektrische Barkhausenpulse wie in Abbildung 4.17 links werden in den ersten zwei bis drei Zyklen gemessen, für die drei bis vier folgenden Zyklen erhält man ein elektrisches Signal wie in der gleichen Abbildung rechts gezeigt. Bei weiterer Entalterung für die darauf folgenden drei bis vier Zyklen steigt der Schaltstrom weiter an (Abb. 4.18 links). Ab dem 10. Zyklus etwa ist der Kristall soweit entaltert, daß der Schaltstrom nunmehr ca. $2,1 \mu\text{A}$ groß ist, was in dieser Probe einer Domänenwandgeschwindigkeit von $0,41 \text{ m/s}$ entspricht (Abb. 4.18 rechts). Der zunehmende Strom in den tatsächlichen Messungen während der Pulse deutet auf eine weitere Beschleunigung der DW hin.

Die Bewegung des Vorwärtsschaltens ist kaum von der Entalterung des Kristalls abhängig. Abbildung 4.19 zeigt den BHP, der aus 14 Messungen gemittelt wurde. Der maximale Schaltstrom von etwa $1,4 \mu\text{A}$ entspricht einer Domänenwandgeschwindigkeit von $0,27 \text{ m/s}$. Der bremsende Einfluß des Defekts auf die Bewegung der Domänenwand ist hier deutlich zu erkennen, da der Betrag des Schaltstroms nach etwa 70% der Fläche unter der Kurve abnimmt. Der Verlauf des Schaltstroms wurde in grober Näherung als Rechteck betrachtet, da in Proben dieser Geometrie bei konstantem Strom die Zeit in der Stromkurve der Wegstrecke der Domänenwand proportional ist, siehe 3.6 auf Seite 38. Nach dieser Näherung ist die Verlangsamung der Domänenwand eindeutig auf die Wechselwirkung mit dem seitlichen Defekt zurückzuführen, da der Abstand der Defektposition von der Ausgangsposition auch etwa 70% der Wegstrecke bis zum Ende des Bewegungsbereichs beträgt, wie in Abbildung 3.9 auf Seite 34 zu sehen. Ein vorhergehendes Verlangsamen bei etwa 40% der Gesamtbewegung ist auf die Wechselwirkung mit einem als dunklen Fleck unterhalb der Beschriftung '0,7' in der Mikroskopaufnahme zu erkennenden Kristallfehler zurückzuführen.

Die AE in dieser Probe sind nicht sehr ausgeprägt, jedoch ist eine Abhängigkeit von der Entalterung der Probe zu erkennen, wie Abbildung 4.20 zeigt. Die AE-Amplituden sind alle niedriger als 35 dB. Bei beginnendem Zyklieren, wenn das innere Biasfeld noch sehr groß ist, liegen die AE unter 31 dB. Nach einigen

Zyklen nehmen die AE-Amplituden allmählich zu und erreichen nach fünf Zyklen 31,5 dB, nach 13 Zyklen 32,7 bzw. 33,3 dB. Das schnellere Zurückschalten im entalterten Zustand ist also mit höheren AE-Amplituden verbunden. Die AE-Amplituden werden mit zunehmender Zyklenzahl größer. Mit steigender Entalterung steigt der relative Einfluß des geometrischen Defekts auf die Gesamtklemmkraft, während die Rücktriebskraft durch das Biasfeld abnimmt. Daher kann die äußere Feldstärke stärker abnehmen, bevor sich die DW vom Defekt losreißt, als im gealterten Zustand. Da dieser kleineren äußeren Feldstärke eine vom Defekt deutlich weiter entfernte Gleichgewichtsposition entspricht, kann die Wand größere Wegstrecken ungehindert zurücklegen und die effektive Stromstärke steigt, während die Sprungdauer sinkt. Die Abnahme des Biasfeldes ist deutlich an der Feldstärke des Zurückschaltens zu erkennen. Nach 13 Zyklen schaltet der Kristall erst bei kleineren äußeren Feldstärken zurück, da die elektrische Triebkraft des umgekehrt zur Polarisierung des geschalteten Kristalls orientierten Biasfeldes abgenommen hat.

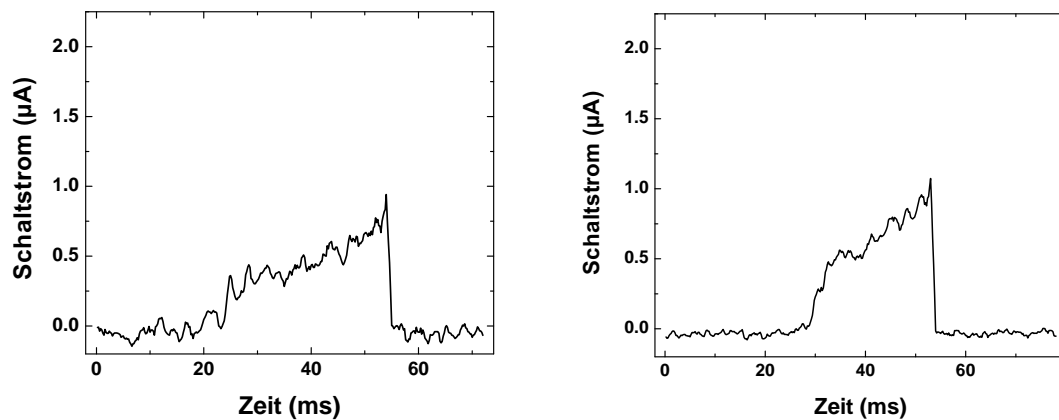


Abbildung 4.17: BHP des Rückwärtsschaltens im GMO-Einkristall mit einem seitlichen Defekt, links gealterter, rechts etwas entalterter Zustand.

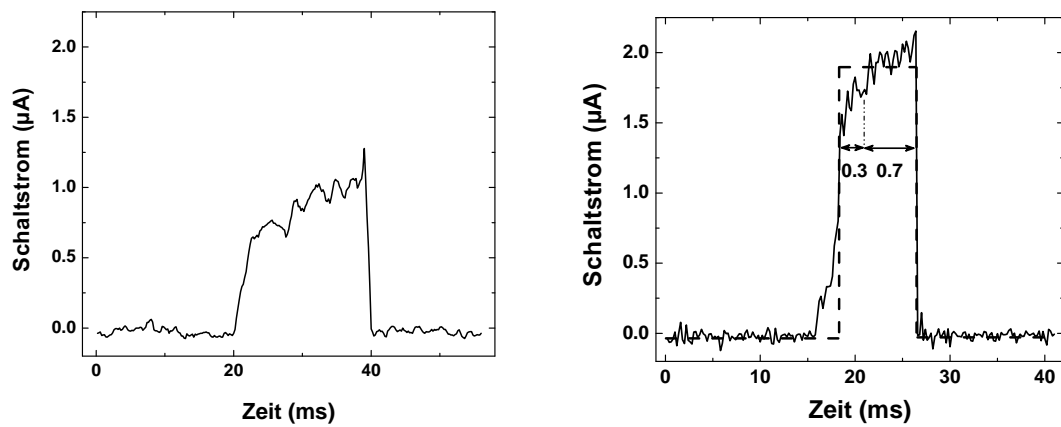


Abbildung 4.18: BHP des Rückwärtsschaltens im GMO-Einkristall mit einem seitlichen Defekt, vom linken zum rechten Bild zunehmend entartet. Das rechte Bild zeigt die Verlangsamung der DW aufgrund des seitlichen Defekts, siehe Abb. 3.9 auf Seite 34.

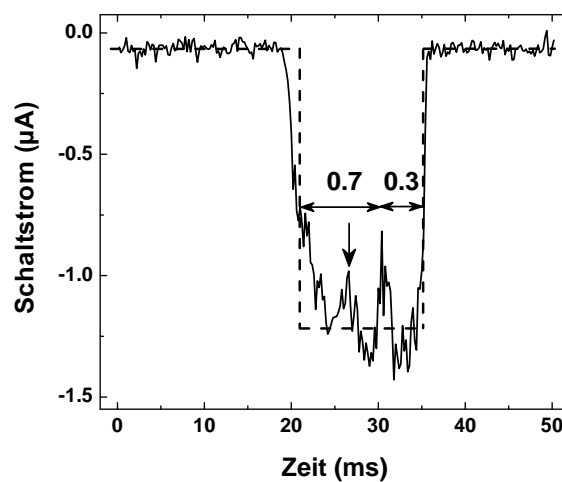


Abbildung 4.19: BHP des Vorwärtsschaltens im GMO-Einkristall mit einem seitlichen Defekt, siehe Abb. 3.9 auf Seite 34. Die erste Verlangsamung nach ca. 40% der Strecke durch den weiteren Kristalldefekt ist durch den Pfeil markiert.

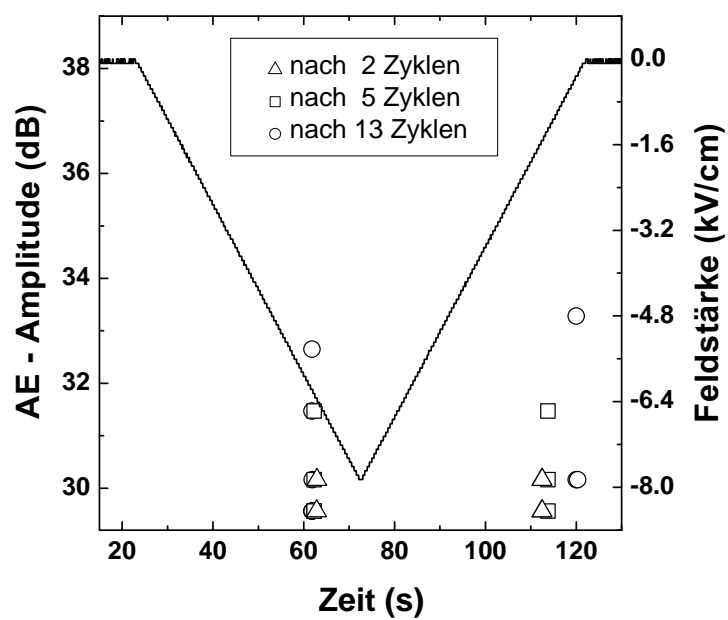


Abbildung 4.20: AE im GMO-Einkristall mit einem seitlichen Defekt, siehe Abb. 3.8 auf Seite 33.

Elektrodendefekte

Vergleich des Schaltens ohne und mit Elektrodendefekten

Vor Einbringen der Elektrodendefekte gibt es in dem GMO-Einkristall einige AE aufgrund von kleineren Defekten, wie Imperfektionen im Kristall oder kleinen Ausbrüchen der Elektroden in den Randbereichen. Wie in Abbildung 4.21 zu sehen, liegen die Amplituden der AE deutlich unter 40 dB. Die Bewegung im gealterten Kristall vor Einbringen der Elektrodendefekte unter der in den experimentellen Methoden beschriebenen Belastungsform gliedert sich in drei Sprünge der Wand von der Ausgangsposition zum anderen Ende des Bewegungsbereichs. Die ersten beiden Sprünge folgen kurz aufeinander, der erste umfaßt ca. 5,9%, der zweite ca. 4,5% der Fläche von der Ausgangsposition zum Ende des Bewegungsbereichs. Beide werden nicht vom AE-System registriert, da ihre Scheitelwerte offenbar unterhalb der Schwellwerte liegen. Der dritte Sprung mit ca. 89,6% bringt die Domänenwand zum Ende des Bewegungsbereichs (3_v^1 in Abb. 4.21).

Schon im dritten Zyklus ändert sich jedoch die Abfolge der Sprünge, der erste Sprung vergrößert sich von 5,9% zu 10,4% und wird dort terminiert, wo im ersten Zyklus der zweite Sprung endet, was bedeutet, daß die Wechselwirkung der DW mit der ersten Halteposition des ersten Zyklus durch das zyklische Schalten nicht mehr groß genug ist, um die DW zum Stillstand zu bringen. Nun jedoch wird der Sprung vom AE-System erfaßt (mit 1_v^3 in Abb. 4.21 markiert) und liegt mit 30,2 dB wenig über der Schwelle (28,9 dB). Der zweite Sprung mit ca. 1,7% vom Anfang zum Ende eines Ausbruchs am Elektrodenrand wird von der AMS3 nicht erfaßt und der dritte Sprung mit ca. 87,9% bringt die Wand schließlich an den Rand ihres Bewegungsbereiches (3_v^3 in Abb. 4.21). Beim Vergleich der AE-Daten des Vorwärtsschaltens dieser beiden Zyklen ist der Einfluß der Entalterung deutlich zu erkennen: Einerseits schaltet der Kristall im dritten Zyklus bereits bei kleineren Feldstärken, andererseits werden die AE lauter. Das stützt die These des kleiner werdenden inneren Biasfeldes, denn dadurch wird der relative Einfluß der elektrischen Defekte größer.

Die Bewegung zurück zur Ausgangsposition ist in beiden Zyklen in drei Sprünge gegliedert, wobei die Abfolge der Sprünge beim Zurückschalten nicht vom Entalterungszustand des Kristalls abhängig ist. Der erste ist ein Sprung von etwa 2,4%, der nicht in den AE-Daten auftaucht. Der zweite Sprung mit 62% (5_r in Abb. 4.21) führt zu einem weiteren Ausbruchs am Elektrodenrand und der letzte Sprung mit 35,6% zurück in die Ausgangsposition (6_r in Abb. 4.21).

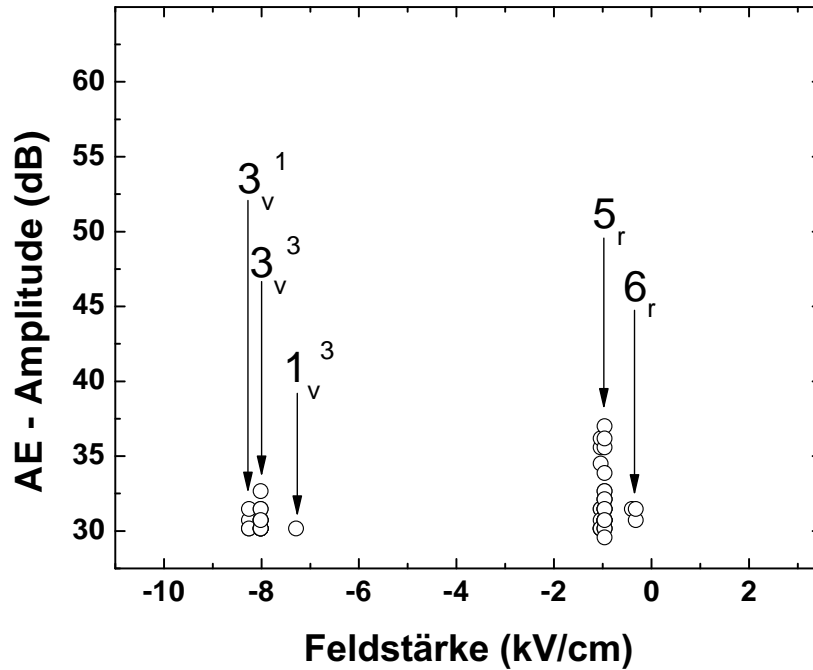


Abbildung 4.21: AE des 1. und 3. Zyklus im GMO-Einkristall vor Einbringen der Elektroden-defekte.

Nach Einbringen der Defekte in die obere Elektrode erreichen einige AE-Amplituden bei Bewegung der Domänenwand über die Defekte nahezu 60 dB, ein großer Teil ist größer als 40 dB, was Abbildung 4.22 zeigt. Die Bewegung der Domänenwand im gealterten Kristall ist nun in sechs Sprünge unterteilt, d.h. in sieben unterscheidbare AE-Ereignisse. Der erste Sprung 0_v in Abbildung 4.22 reicht von der Ausgangsposition bis vor Defekt eins. Mit dem zweiten Sprung 1_v überkommt die Wand Defekt eins und bleibt im zweiten Defekt hängen, wie in Abbildung 4.23 zu erkennen. Der dritte Sprung 2_v (Abb. 4.22) bringt die Domänenwand über den zweiten Defekt, doch im dritten Defekt kommt sie erneut zum Stillstand (siehe Abb. 4.24). Im vierten Sprung 3_v überkommt die Wand den dritten und den vierten Defekt und bleibt danach stehen. Der fünfte Sprung 4_v bringt die Wand bis vor den fünften Defekt, vermutlich da hier die ITO-Elektrode an der im Bild oberen Kante ausgebrochen ist, wie in Abbildung 4.25 zu erkennen ist. Das sechste AE-Ereignis 5_v rührt von kleinen diskontinuierlichen Domänenwandbewegungen her, in denen sich die Wand weiter an den fünften Defekt annähert. Im siebten und letzten Sprung 6_v kommt die Wand über den fünften Defekt bis an die Grenze ihres Bewegungsbereichs unter dem vorliegenden Bias-Feld.

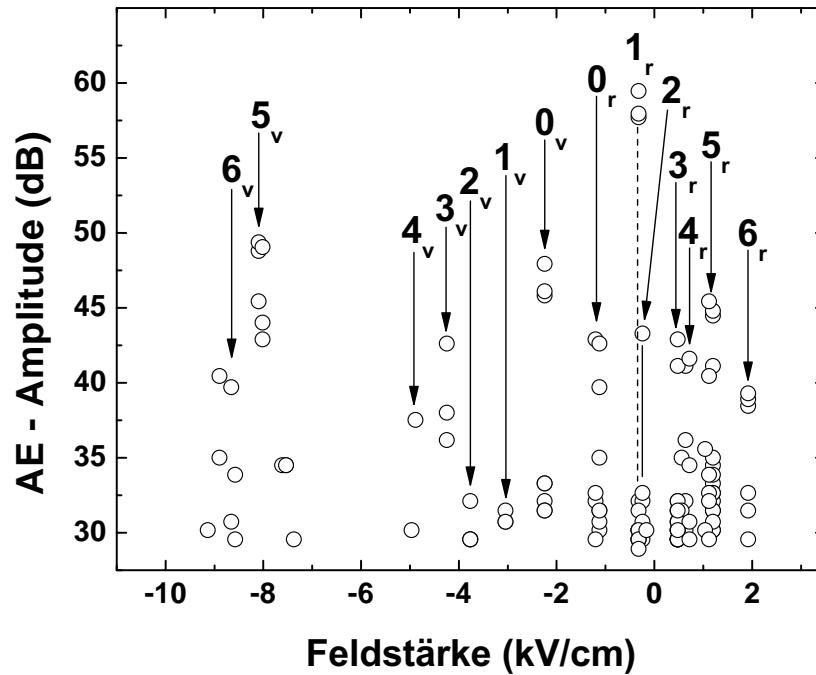


Abbildung 4.22: AE im GMO-Einkristall mit Elektrodendefekten bei Beginn des Zyklierens.

Die Bewegung der Domänenwand zurück in ihre Ausgangsposition bei fallender Feldstärke gliedert sich ebenfalls in sechs Sprünge mit insgesamt sieben unterscheidbaren AE-Ereignissen. Der erste Sprung 0_r reicht vom Rand des Bewegungsbereichs bis vor den fünften Defekt. Im zweiten Sprung 1_r springt die Wand über den fünften Defekt und bleibt an der gleichen Position wie im Teil des Zyklus mit steigender Feldstärke stehen (Abbildung 4.25), am selben Ausbruch und zwar an der Stelle, wo infolge des Ausbruchs die Elektrode am schmälisten ist. Der dritte Sprung 2_r bringt die Wand weniger als einen zehntel Millimeter näher an die Ausgangsposition, gerade bis an den Rand des Ausbruchs, wo die nominelle Breite der Elektrode wieder vorhanden ist. Im vierten Sprung 3_r überkommt die Domänenwand den vierten Defekt und bleibt im dritten Defekt hängen, analog zu Abbildung 4.24. Das fünfte AE-Ereignis 4_r bezeichnet das Herausspringen der Wand aus dem dritten Defekt in einem kleinen Sprung, sowie einen unmittelbar folgenden. Die Sprünge werden beide von inneren Defekten hervorgerufen, wie in Abbildung 4.26 gezeigt.

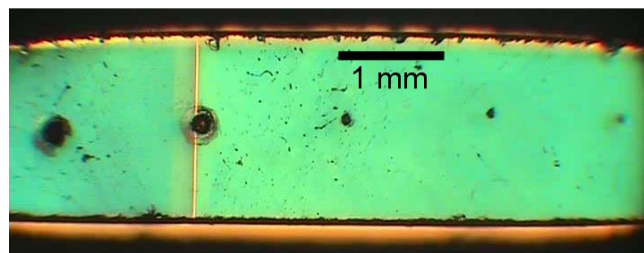


Abbildung 4.23: DW während der Vorwärtsbewegung im GMO-Einkristall bleibt im 2. Defekt hängen.

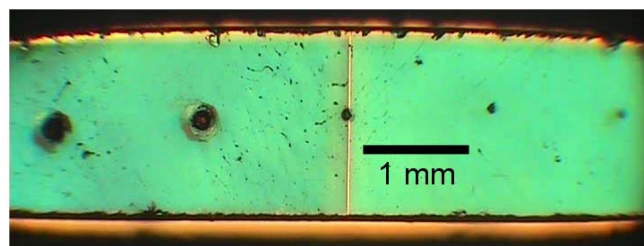


Abbildung 4.24: DW während der Vorwärtsbewegung im GMO-Einkristall bleibt im 3. Defekt hängen.

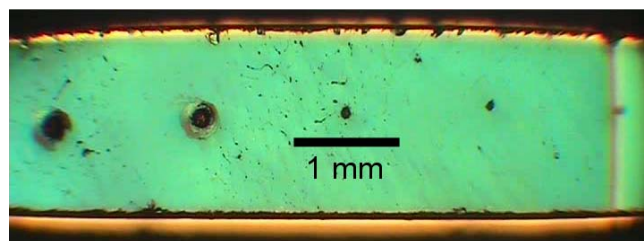


Abbildung 4.25: DW während der Vorwärtsbewegung im GMO-Einkristall kommt vor dem 5. Defekt zum Stillstand.

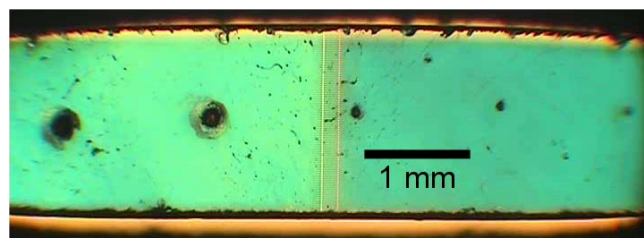


Abbildung 4.26: DW während der Rückwärtsbewegung im GMO-Einkristall mit zwei möglicherweise durch innere Defekte verursachten Sprüngen. Beide Haltepositionen wurden während einer Belichtung (40 ms) beobachtet.

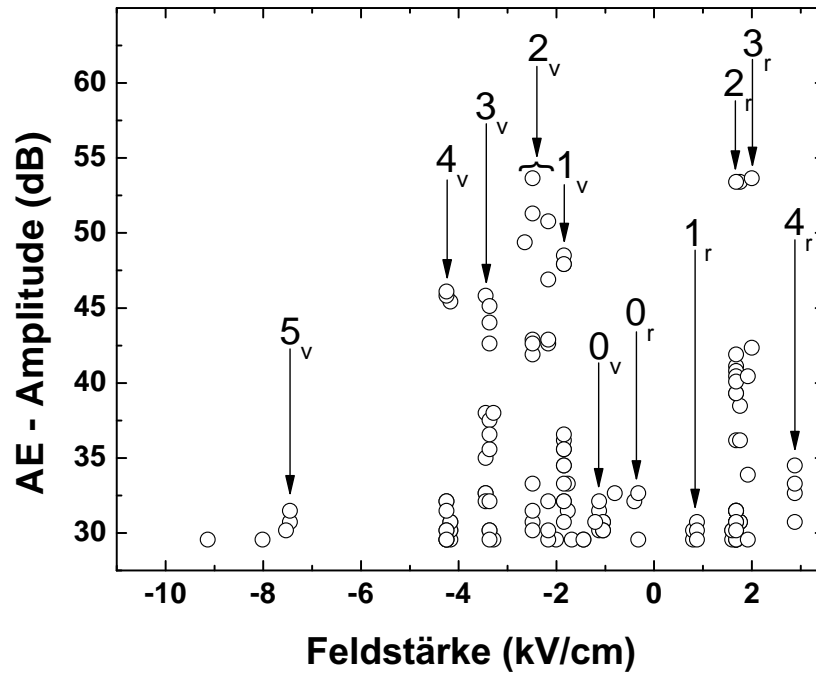


Abbildung 4.27: AE im GMO-Einkristall mit Elektrodendefekten nach 600 Zyklen.

Das sechste AE-Ereignis 5_r stammt von kleinen diskontinuierlichen Domänenwandbewegungen an der Position nach dem zweiten Sprung in Abbildung 4.26. Im siebten und letzten Sprung 6_r springt die Wand zurück in ihre Ausgangsposition und überkommt dabei die beiden größten Defekte.

Zum Vergleich mit einem teilweise entalterten Zustand nach 600 Zyklen sind in Abbildung 4.27 die AE dreier Zyklen mit gleicher elektrischer Belastung dargestellt. Abbildung 4.28 zeigt die zeitlichen Abfolgen der AE-Ereignisse und des elektrischen Feldes für einen Zyklus. Beim Vorwärtsschalten lassen sich mindestens sechs AE-Ereignisse unterscheiden (s. Abb. 4.27, 0_v - 5_v). Der erste Sprung 0_v geschieht zwischen der Ausgangsposition und dem ersten Defekt. Im zweiten Sprung 1_v kommt die Wand im ersten Defekt zum Stillstand, bevor sie im dritten Sprung 2_v den zweiten Defekt überwindet und danach an derselben Position stehenbleibt, wie nach dem zweiten Sprung in Abbildung 4.26. Das vierte AE-Ereignis 2_v besteht aus kleinen diskontinuierlichen Domänenwandbewegungen, bevor die Wand im fünften Sprung 4_v über die Defekte drei, vier und fünf hinweg springt. Das sechste und letzte AE-Ereignis 5_v läßt sich nicht zuordnen, da sich die Domänenwand außerhalb des beobachteten Bereichs befindet, doch offenbar hat das Zyklieren das innere Bias-

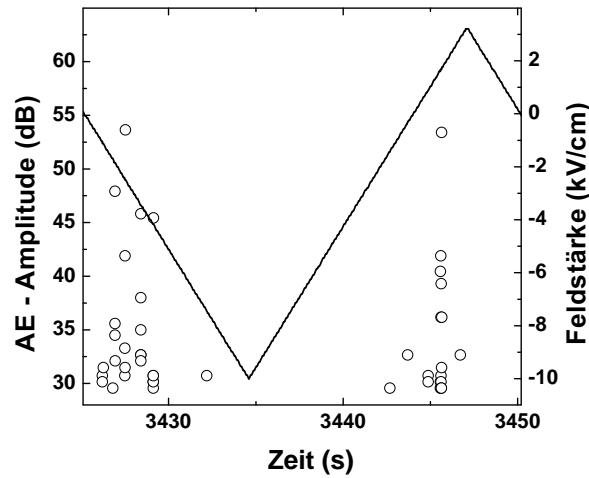


Abbildung 4.28: Verlauf von AE und elektrischem Feld im GMO-Einkristall mit Elektrodendefekten nach 600 Zyklen.

Feld so weit abgeschwächt, daß sich der Bewegungsbereich erweitert hat und nun eine weitere Halteposition überwunden werden kann.

Das Rückwärtsschalten weist fünf unterscheidbare AE-Ereignisse auf, 0_r - 4_r in Abbildung 4.27, die sich fünf Sprüngen zurück in die Ausgangsposition zuordnen lassen. Im ersten Sprung 0_r kommt die Wand über den fünften Defekt hinweg und bleibt an der selben Position stehen, wie in Abbildung 4.25 im gealterten Zustand. Mit dem zweiten Sprung 1_r überwindet die Domänenwand den vierten Defekt und kommt an einem Elektrodenausbruch zwischen dem dritten und vierten Defekt zum stehen. Der dritte Sprung 2_r bringt die Wand über den dritten Defekt, wo sie an inneren Defekten zum Stillstand kommt.

Durch Anlegen der maximalen Feldstärke für 30 min, bei der sich die Wand jenseits des fünften Defekts befand, konnte eine neue feldfreie Gleichgewichtsposition der ebenen Domänenwand erreicht werden, ähnlich wie von Shur et al. für inkohärente Domänenwände berichtet worden war [79]. Doch schon beim nächsten elektrischen Zyklus wurde die vorherige, über Wochen eingeprägte Gleichgewichtsposition im feldfreien Zustand wieder eingenommen. Der zweite Defekt stellte in diesem Zyklus jedoch eine ausreichende elektrische Barriere dar, um die Wand auf dem Weg zurück in ihre alte Gleichgewichtsposition kurz zu stoppen.

Vergleich elektrischer Defekte mit mechanischen

Unter den hier verwendeten Belastungsbedingungen bewegt sich die Domänenwand nur bis maximal zum dritten Defekt. Die schematische Abfolge der elektrisch detektierbaren Schaltstromspitzen ist in Abbildung 4.29 gezeigt. Die elektrisch gemessenen Schaltstromspitzen $1_v - 5_r$ der DW-Sprünge sind in den Abbildungen 4.30 - 4.32 gezeigt. Die Abbremsung der DW im ersten Sprung 1_v ist in Abbildung 4.30 links mit t_1^* markiert. In der gleichen Abbildung im rechten Bild ist ein sehr abruptes Abbremsen der DW beim Erreichen des dritten Defektes zu erkennen (t_2^e). Beim Zurückschalten kommt die DW zuerst durch einen inneren Defekt zum Stillstand (Sprung 3_r^1 in Abb. 4.29, siehe t_3^{1e} in Abb. 4.31, links). Diese Halteposition ist auch in Abbildung 4.26 deutlich zu sehen. Die diskontinuierlichen Bewegungen der DW während der beiden übrigen Sprünge zurück zur Ausgangsposition sind in den Abbildungen 4.31 rechts und 4.32 als starke Fluktuationen des Schaltstroms zu erkennen.

Daß die Wechselwirkung vor allem bei Elektrodendefekten sehr ausgeprägt ist, war nicht unbedingt zu erwarten gewesen, da die ferroelastische Dehnung gegenüber der spontanen Polarisierung im Vergleich zu anderen ferroelektrisch-ferroelastischen Materialien relativ groß ist. Auch die in 4.2.6 gezeigten FEM-Ergebnisse bestätigen, daß die Wechselwirkung der DW mit den Elektrodendefekten viel stärker ist als mit den mechanischen Defekten.

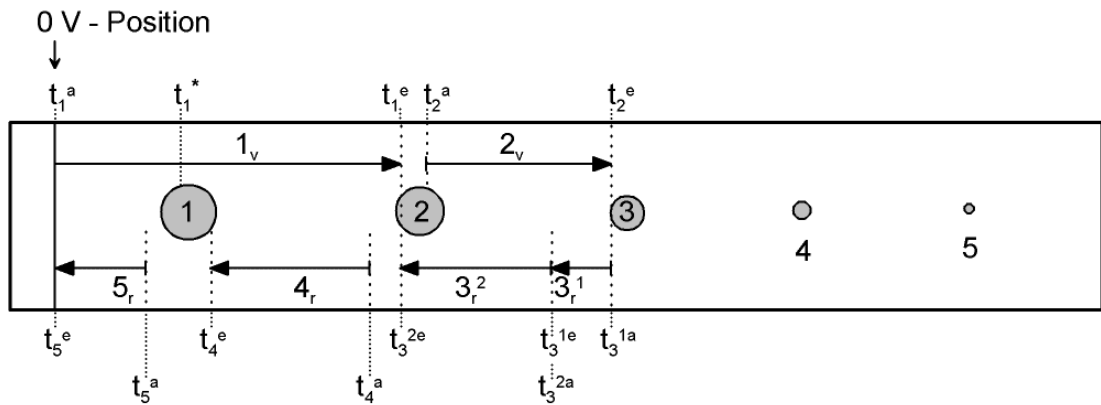


Abbildung 4.29: Schematische Darstellung der elektrisch detektierbaren Domänenwandsprünge im GMO-Einkristall mit Elektrodendefekten.

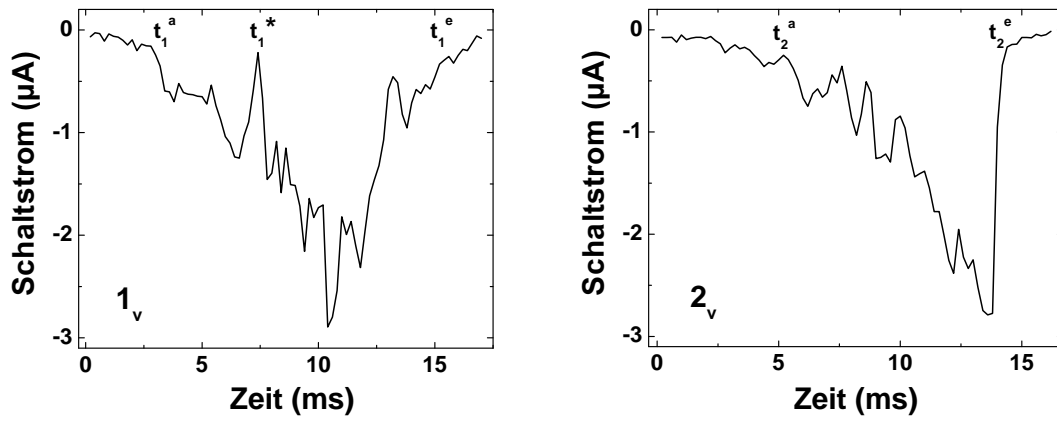


Abbildung 4.30: Schaltstrom der Domänenwandsprünge 1_v und 2_v in Abb. 4.29.

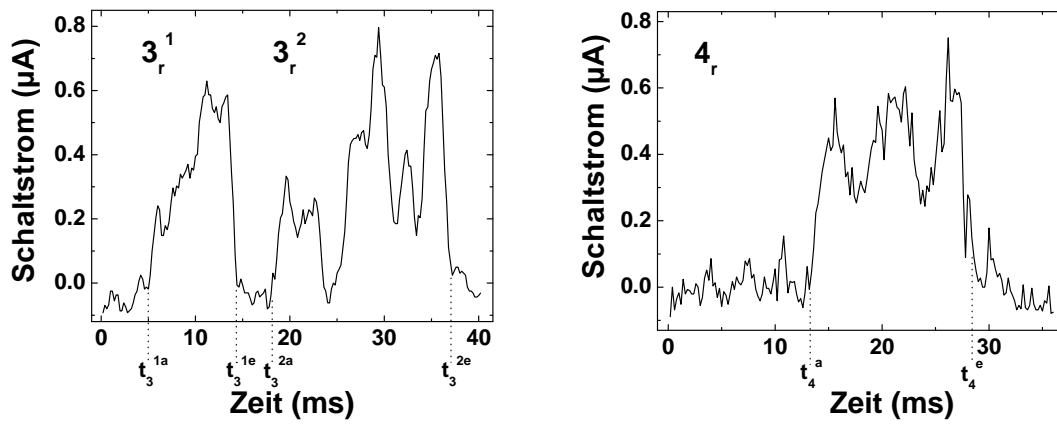


Abbildung 4.31: Schaltstrom der Domänenwandsprünge 3_r und 4_r in Abb. 4.29.

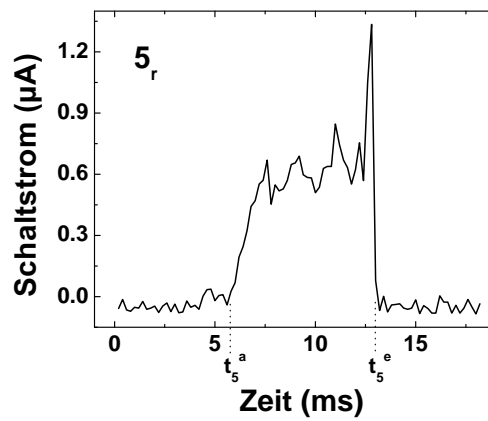


Abbildung 4.32: Schaltstrom des Domänenwandsprungs 5_r in Abb. 4.29.

4.2.6 Finite-Elemente-Modellierung von GMO-Einkristallen mit nachträglich erzeugten Defekten

In einer Kooperation mit dem Fachbereich Mechanik wurden von David Schrade im Rahmen seiner Diplomarbeit unter Betreuung von Prof. Dr. Ralf Müller Finite-Elemente-Modellierungen (FEM) der Wechselwirkungen einer ebenen Domänenwand in GMO-Einkristallen mit verschiedenen Defekten durchgeführt. Die numerische Umsetzung beinhaltete drei Teile. Zunächst mußte das gekoppelte Feldproblem numerisch gelöst werden. Dies geschah hier mit der Methode der finiten Elemente. Wenn alle Feldgrößen bekannt waren, konnten die treibenden Kräfte auf eine Domänenwand berechnet werden. Über ein kinetisches Gesetz wurden dann aus den treibenden Kräften Geschwindigkeiten berechnet, die wiederum numerisch in der Zeit integriert werden mußten, um die Defekt- und Domänenwandpositionen zu erhalten.

Um qualitative Aussagen über die Domänenwandbewegung machen zu können, wurde ein 2-dimensionales Berechnungsmodell gewählt. Da das elektrische Feld im Inneren einer Probe homogen ist, scheint es sinnvoll, die Breite der Probe zu vernachlässigen und das Problem somit zu vereinfachen. In mechanischem Sinn wurde die Annahme eines ebenen Verzerrungszustandes getroffen.

Für die FEM-Berechnungen wurde ein ebenes 4-Knoten-Element mit linearen Ansatzfunktionen verwendet. Aufgrund der quaderförmigen Form der Proben wurden quadratische Elemente für die Vernetzung verwendet. Die Elementkantenzlängen betragen 0,02 mm bzw. 0,01 mm. Damit erhält man bei Abmessungen von $10 \times 0,8 \text{ mm}^2$ 20000 bzw. 80000 Elemente.

Unter anderem wurde der Einfluß von meso- oder makroskopischen Defekten auf die Bewegung einer Domänenwand untersucht. Hierbei wurden zwei Arten von Defekten betrachtet: ein Loch in der oberen Elektrode sowie ein Loch in einer Seite des Kristalls.

Loch in der oberen Elektrode

Das Loch in der oberen Elektrode hatte einen Durchmesser von 0,2 mm und entsprach im 2-dimensionalen Modell einem Schlitz über die gesamte Breite der Probe. Im Bereich des Defekts wurde anstelle des konstanten elektrischen Potentials die Randbedingung $\vec{D} \cdot \vec{n} = 0$ gewählt, also einer verschwindenden Flächenladungsdichte. Im folgenden wurden zwei verschiedene Fragestellungen untersucht. Die erste betrifft eine sich dem Defekt nähernde Domänenwand bei konstanter elektrischer Feldstärke. Es sollte dabei geklärt werden, ob der Defekt die Domänenwand abbremsen oder

gar zum Stehen bringen kann. Anschließend wurde davon ausgegangen, dass sich die Domänenwand in der Mitte des Defektes befindet. Die durchgeführten Berechnungen sollen Aufschluss darüber geben, ob die Wand sich dort in einer stabilen Gleichgewichtslage befindet.

Im defektfreien Zustand ist die treibende Kraft konstant über die gesamte Länge der Domänenwand verteilt, wie in Abbildung 4.33 links gezeigt. Die Domänenwand ist demnach bestrebt, sich nach links zu bewegen.

Bei Vorhandensein eines Elektrodendefekts wird anhand der Verteilung der dielektrischen Verschiebung, die in Abbildung 4.34 zu sehen ist, deutlich, daß eine Wechselwirkung zwischen Defekt und Domänenwand stattfindet. Nach Abbildung 4.33 rechts ist die treibende Kraft auf die Domänenwand jetzt nicht mehr gleichmäßig verteilt. Im unteren Bereich, wo der Defekt fast keine Auswirkung mehr hat, zeigt sie aufgrund des äußeren Feldes weiterhin nach links. In Defektnähe zeigt sie in die entgegengesetzte Richtung, also vom Defekt weg. Ist das äußere elektrische Feld E_0 groß, bleibt die resultierende treibende Kraft T_n negativ. Die Domänenwand läuft dann mit verlangsamer Geschwindigkeit weiter auf den Defekt zu. Oder die DW kommt vollständig zum Stehen, wenn E_0 nicht ausreicht, die Barriere am Rand des Defekts zu überwinden. Bei hinreichend kleinem E_0 kann T_n positiv sein, und die Domänenwand kann angehalten werden oder ihre Bewegungsrichtung umkehren.



Abbildung 4.33: Treibende Kräfte auf die DW für den defektfreien Zustand (links) sowie vor einem Loch in der oberen Elektrode (rechts).

Als nächstes wurde angenommen, daß sich die Domänenwand geometrisch im Bereich des Defektes befindet. In Abbildung 4.35 ist die dielektrische Verschiebung dargestellt. Die Domänenwand befindet sich hier schon 0,02 mm links von der Defektmitte. Hier hat T_n ein positives Vorzeichen, d.h. die resultierende Kraft in Abbildung 4.36 zeigt nach rechts. Demnach ist die Domänenwand in diesem Bereich

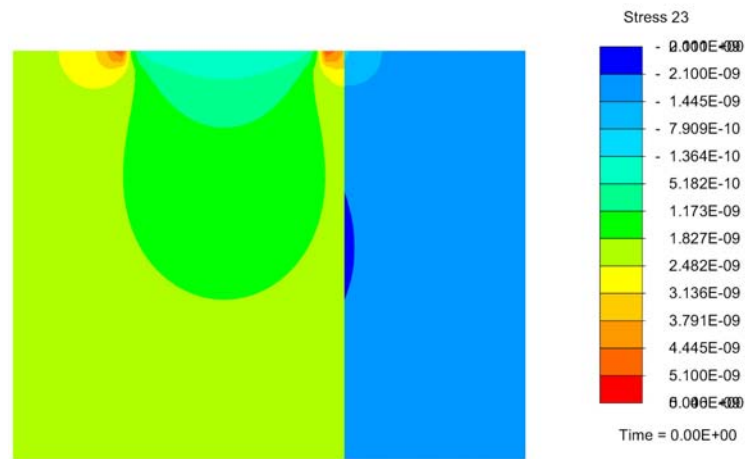


Abbildung 4.34: Dielektrische Verschiebung mit der DW 0,03 mm vor dem Loch in der oberen Elektrode.

bestrebt, sich zur Defektmittle hin zu bewegen. Befindet sich die Domänenwand rechts von der Defektmittle, hat T_n ein negatives Vorzeichen und will die Domänenwand ebenfalls in Richtung Defektmittle verschieben. Die Gleichgewichtsposition der Domänenwand liegt bei angelegtem elektrischen Feld fast genau in der Defektmittle.

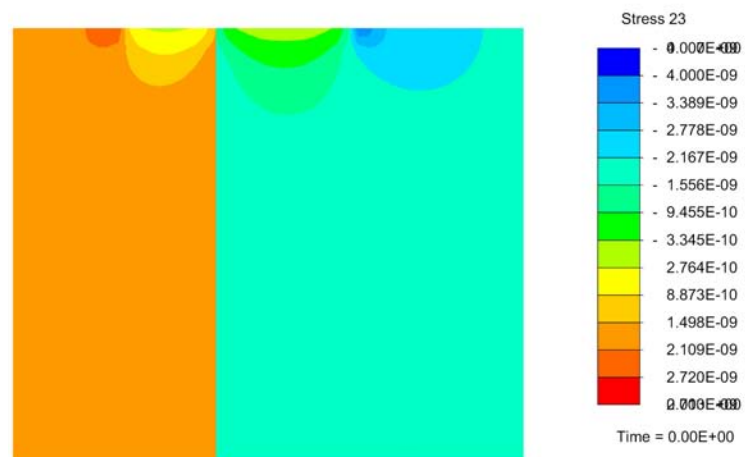


Abbildung 4.35: Dielektrische Verschiebung mit der DW 0,02 mm links von der Mitte des Elektrodendefekts.

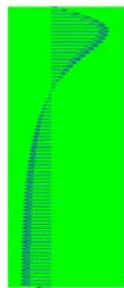


Abbildung 4.36: Treibende Kräfte auf die DW 0,02 mm links von der Mitte des Elektrodendefekts.

Defekt in Form eines seitlichen Loches (mechanischer Defekt)

Im Rahmen der 2D-Modellierung ist das Loch über die gesamte Breite ausgedehnt. Innerhalb des Loches befindet sich Luft, die näherungsweise die Dielektrizitätszahl des Vakuums ε_0 besitzt. Daher wird ein Loch mit Elementen modelliert, die im Vergleich zum Rest des Materials eine sehr geringe Steifigkeit haben. Hier wurde ein Zehntausendstel der Steifigkeit von GMO gewählt. Der piezoelektrische Tensor sowie die spontane Polarisation sind beide null. Der Einfachheit halber wurde ein quadratischer Defekt mit Kantenlänge 0,2 mm betrachtet.

Die dielektrische Verschiebung bei einer Domänenwandposition 0,03 mm vor dem mechanischen Defekt ist in Abbildung 4.37 zu sehen. Innerhalb des Defektes ist die dielektrische Verschiebung etwa gleich Null. Die treibenden Kräfte auf die Domänenwand sind in Abbildung 4.38 links dargestellt. Der Einfluß des Defektes ist deutlich erkennbar. In der Mitte der Domänenwand zeigen die Kräfte nach rechts, unten und oben sind sie nach links gerichtet. Obwohl die Verteilung der treibenden Kräfte einen anderen Eindruck erweckt, bleibt die Domänenwand in ihrer Bewegung nahezu unbehindert, da sich positive und negative treibende Kräfte zu Null addieren.

Die resultierende treibende Kraft ändert sich nur sehr wenig für verschiedene Domänenwandpositionen. In Abbildung 4.38 rechts sind die treibenden Kräfte für die Position der Domänenwand in der Mitte des mechanischen Defekts gezeigt. Es ist zu erkennen, daß die resultierende Kraft nach links zeigt, also die Wand den Defekt verlassen will. Die Domänenwand bleibt von einem seitlichen Loch fast unbehindert, wird nicht in dessen Mitte fixiert und kann sich im Defektbereich sehr schnell bewegen.

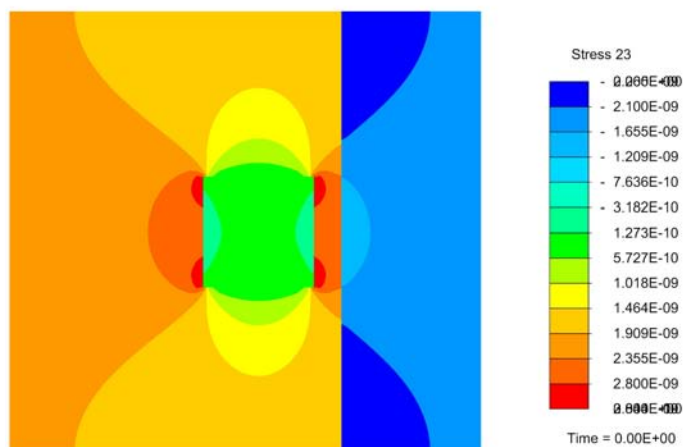


Abbildung 4.37: Dielektrische Verschiebung mit der DW 0,03 mm vor dem mechanischen Defekt.



Abbildung 4.38: Treibende Kräfte auf die DW, die sich 0,03 mm vor dem mechanischen Defekt (links), bzw. sich in dessen Mitte befindet (rechts).

4.2.7 Orthogonales Domänensystem in GMO

In manchen GMO-Einkristallen treten aufgrund vorhandener innerer mechanischer Spannungsfelder Domänen auf, die von $(1\bar{1}0)$ orientierten Domänenwänden begrenzt werden. Eine solche Domänenkonfiguration ist in GMO möglich, da die orthorhombische Struktur aufgrund der geringen Unterschiede der Gitterkonstanten $a = 1,039$ nm und $b = 1,042$ nm [28] auch als quasi-tetragonal bezeichnet werden kann. Diese Art von Domänenkonfiguration ist jedoch energetisch ungünstig, so daß die Ausgangsstellung der planaren Domänenwand in einer Region liegt, in der die inneren mechanischen Spannungen minimal sind und solche um 90° bezüglich der c-Achse rotierten Domänenwände nicht vorliegen. Wird nun die Domänenwand durch ein angelegtes elektrisches Feld in eine solche Region getrieben, folgt die Wand dem äußeren Feld zunächst zögerlich (Abb. 4.39, linkes Bild). Erst bei einer ausreichenden Überhöhung des äußeren Feldes springt sie zum anderen Ende des Bereichs mit dem inneren mechanischen Spannungsfeld, wobei in dieser Region ein rechtwinklig zur bewegten Wand orientiertes Domänensystem entsteht (Abb. 4.39, rechtes Bild und Abb. 4.40). Um die dabei entstehende Fehlpassung zu kompensieren, entstehen von den Kristallrändern her keilförmige Domänen mit regulärer Domänenwandorientierung, die diese rechtwinklig orientierte Domäne durchdringen. Ein Vergleich des Videos mit den AE-Daten zeigt, daß gerade das Durchdringen der rechtwinklig zueinander orientierten Domänenwände AE-Ereignisse mit großen Amplituden darstellt (siehe Abbildung 4.41). Nach dem Umschalten des Kristalls bei maximaler Feldstärke verbleibt die reguläre Domänenwand jenseits der rechtwinklig orientierten Domäne, bei fallender Feldstärke (ca. 601 s in der Abb. 4.41) relaxiert sie lediglich in eine günstigere Position.

Über eine Behinderung des Umschaltens bei rechtwinklig zueinander verlaufenden Domänen wurde bereits berichtet [80]. Nach Bhalla und Cross [81] wird die Gitterfehlpassung zwischen den senkrecht zueinander orientierten Domänen durch ein Dehnungsfeld ausgeglichen, in dem sich die Domänenwände der keilförmigen Domänen zu den Scheiteln hin verbiegen. Die Spitze eines solchen Keils kann als Ansammlung von Versetzungen betrachtet werden. Beim Durchdringen der keilförmigen Domänen durch die senkrechte Domäne entstehen rechtwinklige Domänenwände, die nach Bhalla und Cross durch Stufenversetzungen begrenzt werden. Somit läßt sich auch das Auftreten von lauten AE erklären, da die abrupt auftretenden Dehnungsfelder stark genug sind, Versetzungen zu induzieren. Auch Yamamoto, Yagi und Honjo beobachteten im Transmissionselektronenmikroskop rechtwinklige Domänenwände und die Verbiegung benachbarter regulärer Domänenwände und erklärten dies mit

der Ansammlung von Versetzungen an der Spitze der rechtwinkligen Domänenwand [36].

Shur, Gruverman, Kuminov und Tonkachyova berichteten über Methoden, solche inkohärenten Domänenwände zu erzeugen und daß sie entweder durch mechanische Fixierung mit Klebstoff oder nach angelegtem elektrischen Feld einer Dauer von 30 - 60min elektrisch stabilisiert werden können [79].

Morosova und Serdobolskaja schalteten GMO-Einkristalle mechanisch und untersuchten dabei die AE-Ereignisse beim Entstehen und bei der Vernichtung keilförmiger Domänen [82]. Ihren Messungen nach ist der Kollaps einer keilförmigen Domäne etwa dreimal lauter als ihre Nukleation. In dieser Arbeit wurde das Verschwinden des orthogonalen Domänensystems unter den verwendeten elektrischen Belastungsbedingungen nicht beobachtet.

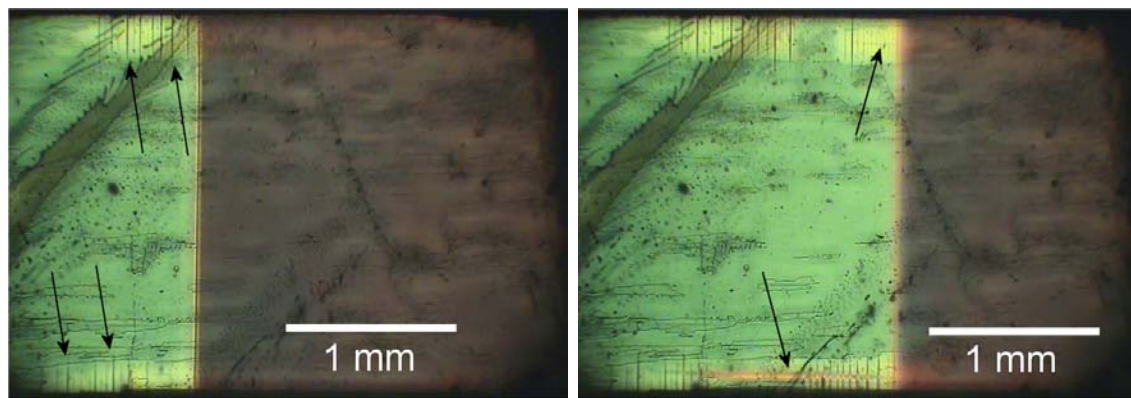


Abbildung 4.39: Rechtwinkliges Domänensystem in GMO bei Entstehungsbeginn.

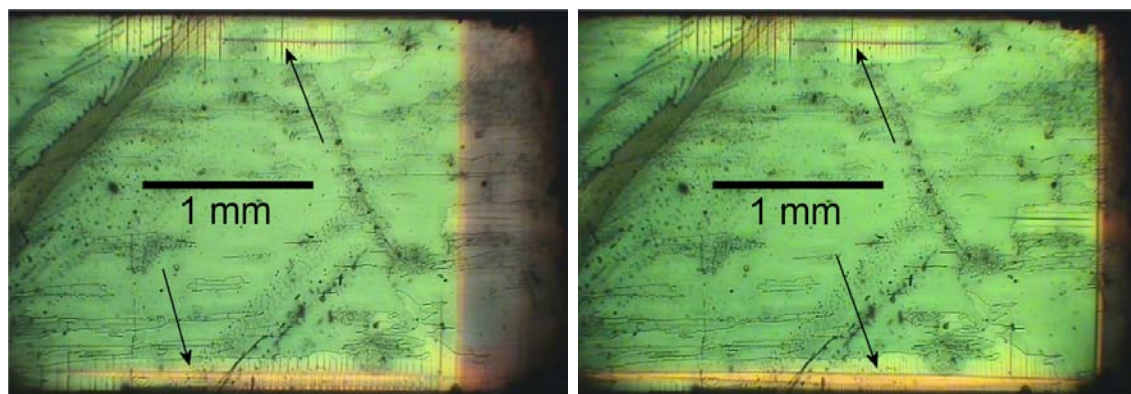


Abbildung 4.40: Rechtwinkliges Domänensystem in GMO gegen Ende der Entstehung.

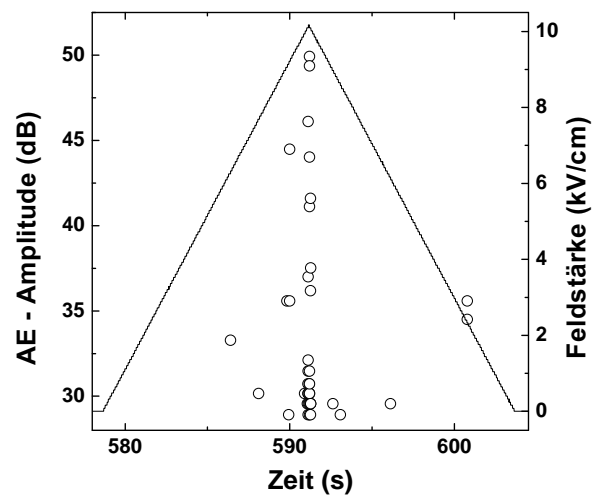


Abbildung 4.41: AE bei Entstehung des rechtwinkligen Domänensystems in GMO.

4.3 Stöchiometrisches Lithium-Niobat (SLN)

4.3.1 Umpolen von SLN-Einkristallen

In den Abbildungen 4.42 und 4.43 ist der Verlauf des Umpolens eines SLN-Einkristalls gezeigt. Die Nukleation neuer Domänen mit umgekehrter spontaner Polarisierung geschieht an den Kanten des Kristalls, wo der Kristallbau durch die Begrenzung endet. Dort reicht bei steigender angelegter Feldstärke die lokale Energiedichte aufgrund der Feldverteilung zur Nukleation neuer Domänen zuerst aus. Deutlich ist auch die trigonale Symmetrie des Kristalls zu erkennen, die sich in den Winkeln der Domänenwände zueinander (60° bzw. 120°) zeigt.

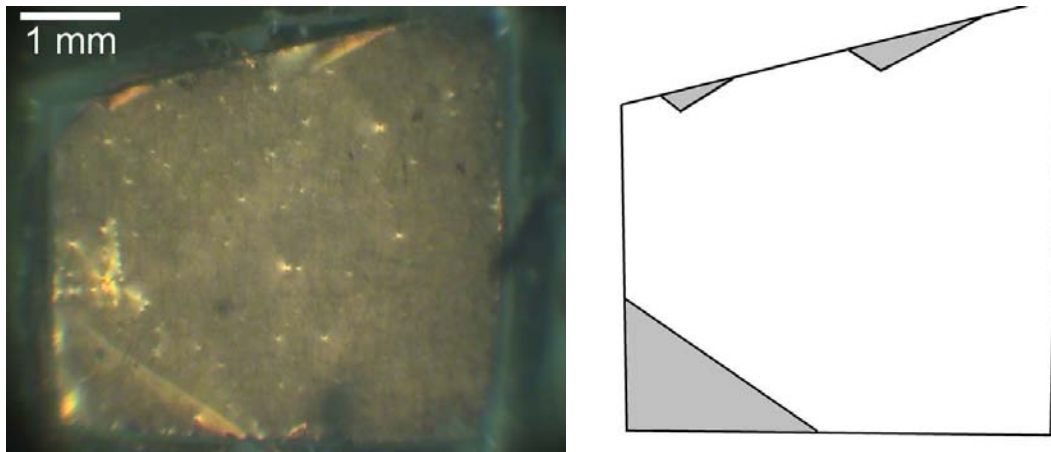


Abbildung 4.42: Domänenwände in einem SLN-Einkristall bei beginnendem Umschalten, rechts schematisch; graue Flächen sind bereits umgepolt.

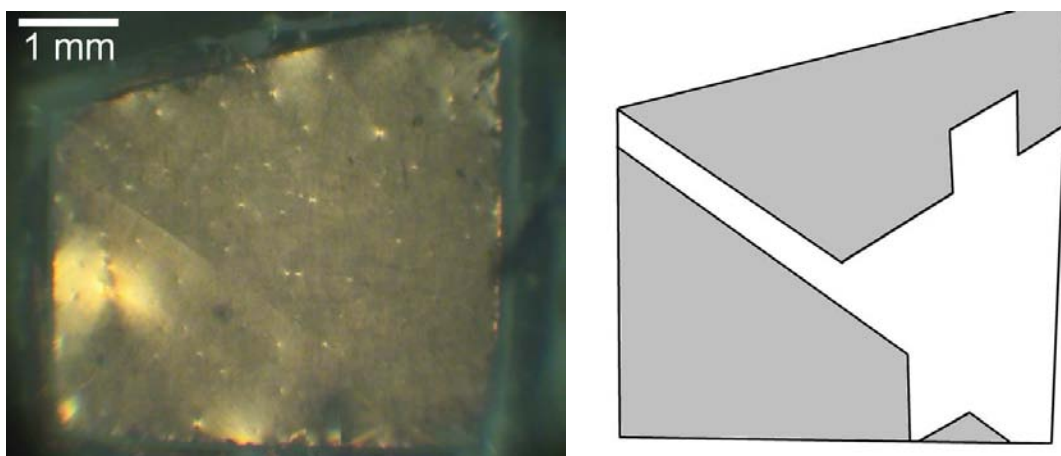


Abbildung 4.43: Domänenwände in einem SLN-Einkristall bei fast beendetem Umschalten, rechts schematisch; graue Flächen sind bereits umgepolt.

Das Umpolen in SLN ist mit relativ lauten und sehr vielen AE-Ereignissen verbunden, wie in Abbildung 4.44 gezeigt. Es ist eine deutliche Asymmetrie zwischen dem Schalten in die eine Richtung und dem Zurückschalten zu erkennen. Die maximalen Amplituden erreichen rund 60 dB im einen und etwa 50 dB im anderen Fall.

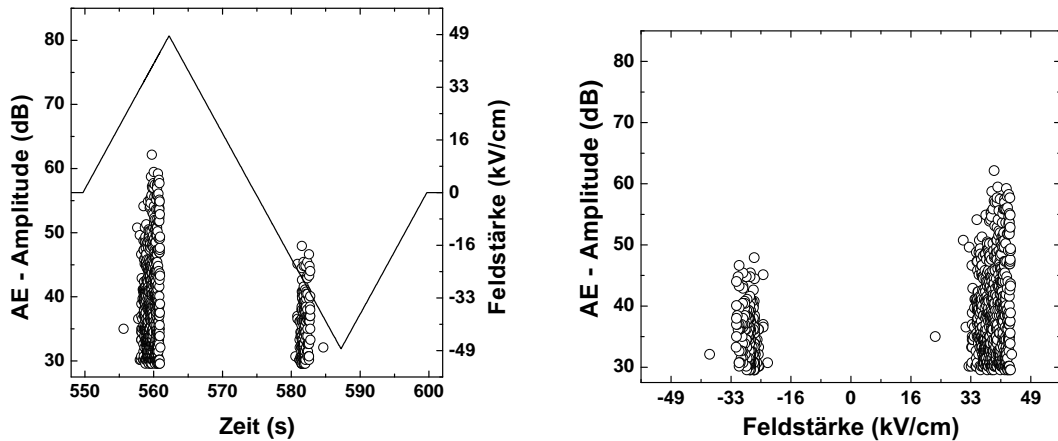


Abbildung 4.44: AE in SLN bei beginnendem Zyklieren.

Nach Aufbringen der feldreduzierenden Defekte beginnt das Umpolen des Kristalls an den gleichen Stellen wie ohne die Defekte, vergleiche Abbildungen 4.42 und 4.45. Sobald jedoch eine Domänenwand an den im Bild linken Bereich mit verminderter Feldstärke grenzt, schaltet der Kristall zunächst auf der rechten Seite in Abbildung 4.45, dort wo er ohne Defekte erst zu einem späteren Zeitpunkt umgeschaltet hatte, siehe Abbildung 4.43.

Das Schalten im Bereich der Defekte geschieht erst bei höheren angelegten Feldern als zuvor ohne die feldreduzierten Bereiche. Dadurch werden die AE deutlich lauter, da nach dem reziproken Piezoeffekt (siehe Gl. 2.6) mit zunehmender Feldstärke der elastische Dehnungsunterschied wächst. Ein solcher besteht zwischen dem die Defektbereiche umgebenden Material, das bereits umgepolt ist und sich daher ausdehnt, und den Kristallbereichen oberhalb der Defekte, die sich zusammenziehen und dann erst umschalten, wenn insgesamt eine größere Feldstärke anliegt. Die diskontinuierlichen DW-Bewegungen des Schaltens erzeugen sehr laute AE, da eine größere elastische Energie frei wird, die vorher als mechanischer Spannungsunterschied zwischen dem kontrahierenden und expandierenden Volumen gespeichert war. Das Schalten in eine Richtung erzeugt AE-Ereignisse mit Amplituden von bis zu 70 dB, im Fall des Schaltens in die andere Richtung sogar Amplituden bis zu 80 dB, siehe

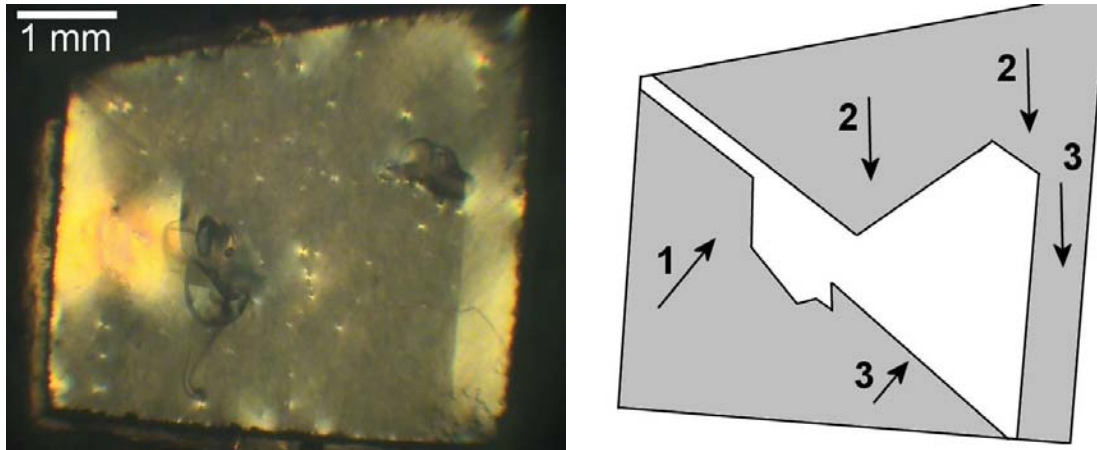


Abbildung 4.45: SLN-Einkristall mit zwei nachträglich aufgebrauchten feldreduzierenden Defekten, rechts schematisch; graue Flächen sind bereits umgepolt. Die Abfolge des Umpolens in den verschiedenen Kristallbereichen ist durch die nummerierten Pfeile angedeutet.

Abbildung 4.47.

Als Vergleich wird in rhomboedrischen PZT-Keramiken fast die gesamte makroskopische Dehnung durch den intrinsischen Piezoeffekt, d.h. die Gitterdeformation verursacht, Domänenschalten ist hier fast vernachlässigbar [83]. Die AE des Schaltens treten in diesen Keramiken fast alle erst bei Feldstärken größer als der Koerzitivfeldstärke auf, da nur kollektives Schalten (bei geklemmten Konfigurationen) detektierbar ist.

Vollständiges Umpolen wurde unter gleichbleibender elektrischer Belastung mit den Defekten nur in den ersten beiden Zyklen erreicht. Schon im dritten Zyklus blieb der Streifen zwischen den Defekten, der in den beiden vorhergehenden Zyklen nur für relativ kurze Zeit umgepolt war, in der ursprünglichen Richtung polarisiert (siehe verbleibende weiße Fläche in Abbildung 4.46). Aus Abbildung 4.48 ist zu erkennen, daß die AE-Ereignisse mit Amplituden größer 70 dB ausbleiben, da bei sehr hohen Feldstärken nun kein Umpolen mehr stattfindet.

Nach dem Entfernen der beiden Defekte wurde der SLN-Einkristall erneut geschaltet, und dabei ist festzustellen, daß nach nunmehr 15 Zyklen zum einen die AE-Amplituden deutlich kleiner geworden sind, zum anderen die Asymmetrie der Amplituden fast verschwunden ist, vergleiche Abbildungen 4.44 und 4.49; das Schalten in beiden Richtungen erzeugt AE-Amplituden von nur etwa 55 dB. Nachdem der Kristall für ca. einen Monat altern konnte, wurde der Kristall mit einer Anzahl von 230 Zyklen geschaltet. In Abbildung 4.50 ist die Probe nach 230 zyklischen Schaltungen mit den Gelelektroden gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, daß die Kris-

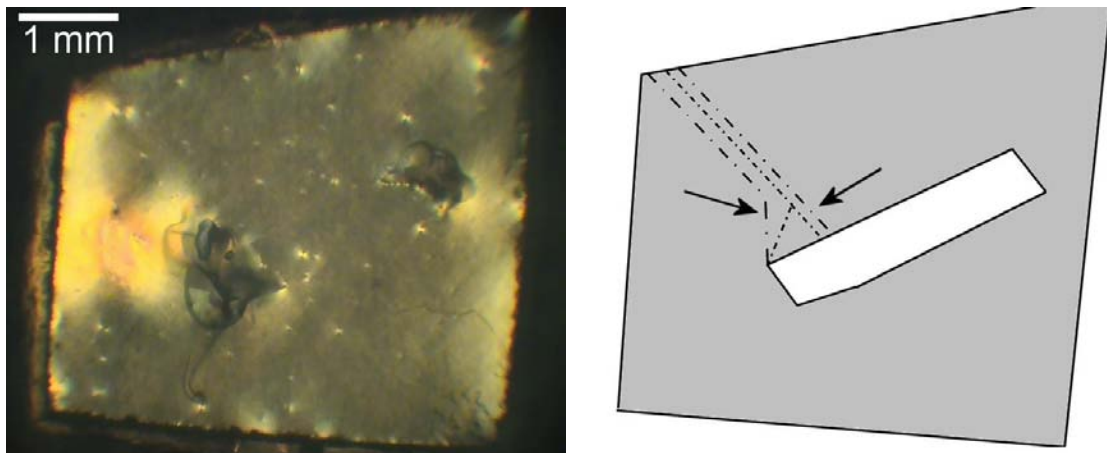


Abbildung 4.46: Domänenwände im SLN-Einkristall mit Defekten während des Schaltens, nahezu vollständig umgepolt, rechts schematisch; graue Flächen sind bereits umgepolt. Der Verlauf des Schaltens gegen Ende ist durch die weit strichpunktiierten Linien und zuletzt durch die feiner strichpunktiierten Linien angedeutet.

taloberfläche vor allem an den Rändern mit einer ungleichförmigen Schicht belegt ist. Diese Schicht könnte das Resultat einer elektrochemischen Reaktion sein. Da es gelang, mit einem Q-Tip und Aceton den größten Teil dieses Belages zu entfernen, könnte man vermuten, daß sich Bestandteile oder Fragmente des Elektrodengels hier abgeschieden haben. Dieser Vorgang wurde wahrscheinlich durch die hohen elektrischen Felder im Gel an den Domänenwänden unterstützt, denn in den Randbereichen findet die Nukleation der Domänenwände statt, wodurch sich diese dort für einen viel längeren Anteil der Periodendauer befinden, als zur Mitte des Kristalls hin, wo das Schalten sehr schnell abläuft.

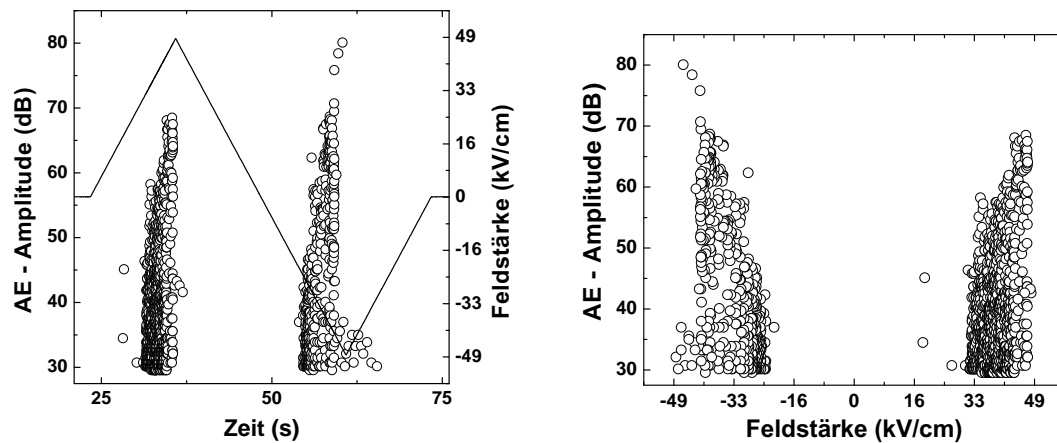


Abbildung 4.47: AE in SLN mit zwei nachträglich aufgebrauchten feldreduzierenden Defekten.

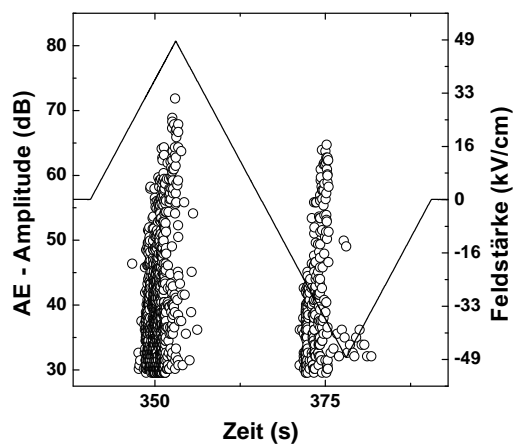


Abbildung 4.48: AE in SLN mit zwei nachträglich aufgebrauchten feldreduzierenden Defekten, bei unvollständigem Schalten im Kristallbereich zwischen den Defekten.

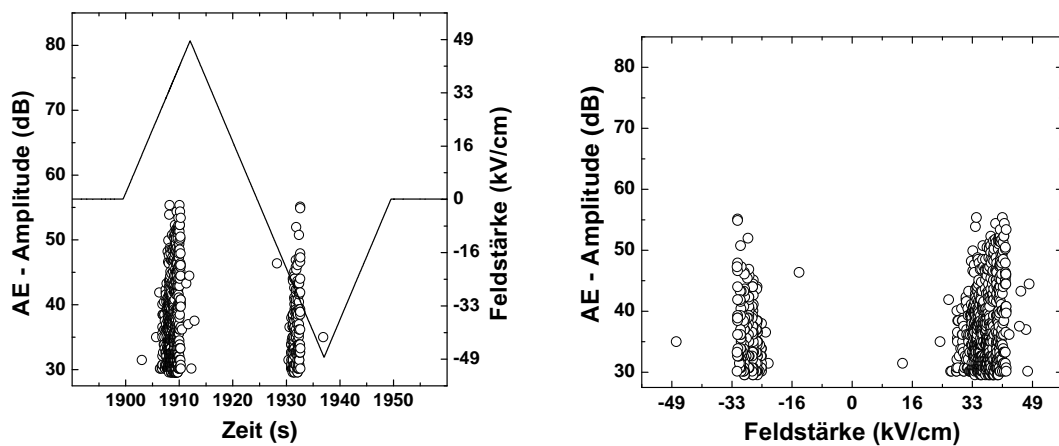


Abbildung 4.49: AE in SLN ohne feldreduzierende Defekte nach 15 Zyklen.

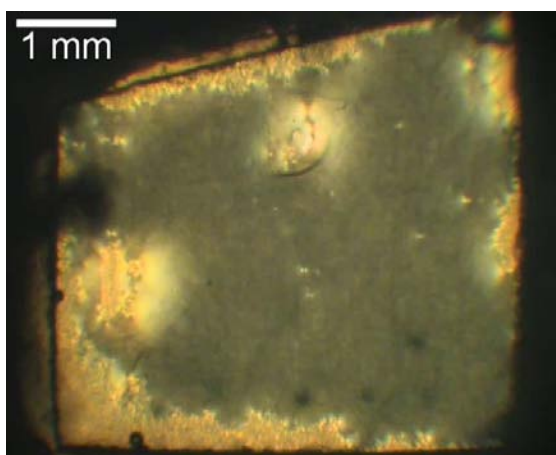


Abbildung 4.50: SLN-Einkristall nach 230 Zyklen. Deutlich zu erkennen ist ein Belag auf der Oberfläche, besonders dort, wo die Domänennukleation stattfand und sich die Domänenwände für längere Zeit aufgehalten hatten als in anderen Kristallbereichen.

4.3.2 Entalterung von SLN-Einkristallen

Beim zyklischen Schalten stöchiometrischen Lithiumniobats wurde ein ausgeprägtes Entaltern festgestellt. Abbildung 4.51 zeigt die Feldstärken des ersten Schaltens E_{st} bei zyklischem Umpolen beim Vorwärts- und Rückwärtsschalten. Das Vorwärtsschalten ist einer ausgeprägten Entalterung unterworfen. Die Daten wurden mit einer Exponentialgleichung zweiter Ordnung gefittet, siehe Gleichung 4.15.

$$E_{st}(N) = E_{st,max} + \Delta E_{st,1} \exp(-N/N_{e1}) + \Delta E_{st,2} \exp(-N/N_{e2}) \quad (4.15)$$

Die effektiven Zyklenzahlen betragen für die gezeigte Kurve $1,55 \pm 0,09$ und 85 ± 25 . Die Anzahl der Datenpunkte ist zu gering, um einen guten Fit für die effektive Zyklenzahl des zweiten Exponentialterms zu erhalten, deshalb ist der Fehler hier so groß. Die Tatsache, daß zwei Exponenten benötigt werden, um den Verlauf der Feldstärke des ersten Schaltens zu beschreiben legt nahe, daß die Entalterung in SLN durch zwei überlagerte Mechanismen funktioniert, von denen der erste bedeutend schneller als der zweite abläuft.

Beim Rückwärtsschalten ist eine weniger starke Abhängigkeit vom Schalten zu beobachten.

Das Entstehen eines sichtbaren Belages auf den Kristalloberflächen nach höheren Zyklenzahlen führt zur Vermutung, daß möglicherweise eine elektrochemische Oberflächenreaktion die Ursache für eine Reduktion des abschirmenden Feldes in einer eventuell nicht sichtbaren Schicht ist. Denn die sichtbaren Fragmente könnten ja auf einer nicht sichtbaren chemisorbierten Schicht adsorbiert sein. Diese potentielle chemisorbierte Schicht kann sich, da sie nur sehr dünn ist, sehr schnell aufbauen und beeinflußt das Alterungs- und Entalterungsverhalten des SLN-Kristalls vom ersten Kontakt mit dem Elektrodengel an.

Jin und Zhu schreiben in [68], daß Williams [84] für eine BaTiO_3 -Schicht mit wässrigen KCl-Elektroden ein homogenes elektrisches Potential über die gesamte Schicht und demzufolge alterungsfreies Verhalten beobachtet hat; Die Autoren verwenden den Begriff 'ermüdungsfrei', der hier jedoch unpassend ist. Bei Aluminium-Elektroden fand Williams einen großen Potentialsprung an der Grenzfläche nahe der Elektrode.

Im Fall von LN muß eine gewisse Feldstärke nahe der Oberfläche abfallen, anders läßt sich das beobachtete Verhalten nicht erklären.

Gopalan et al. beschreiben das Vorhandensein eines inneren Feldes E_{int} von 20 - 30 kV/cm in c -Richtung in kongruent schmelzendem LN, das sich im umgepolten Zustand bei Raumtemperatur auch nach einem Monat noch nicht vollständig umgekehrt hat. Bei 200°C jedoch genügt schon ein Umpolen für 30 s, um 95% des

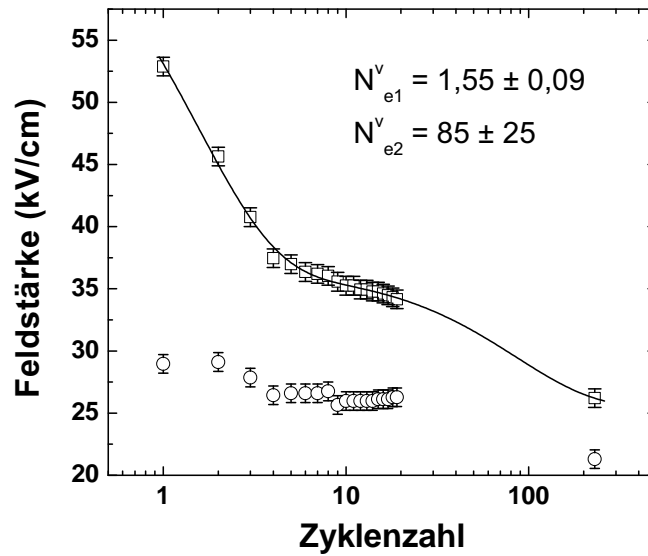


Abbildung 4.51: Entalterung in SLN. Die Quadrate geben E_{st} in Vorwärtsrichtung an, die Kreise E_{st} beim Zurückschalten.

inneren Feldes umzukehren [47]. Das innere Feld berechnen sie wie folgt

$$E_{int} = (E_f - E_r)/2, \quad (4.16)$$

wobei E_f das Schaltfeld in Vorwärtsrichtung und E_r das Schaltfeld in der Richtung zurück bezeichnet.

Wengler, Müller, Soergel und Buse untersuchten ebenfalls die Dynamik des Umpolens der kongruent schmelzenden Zusammensetzung von LN und fanden eine Verminderung des Koerzitivfeldes mit kleiner werdenden Wartezeiten zwischen den Umpolungen [85]. Ab einer Wartezeit von etwa 200 s war kein Einfluß mehr auf die Koerzitivfeldstärke meßbar. Obwohl sie als flüssige Elektroden Wasser verwendeten, kann auch hier eine elektrochemische Oberflächenreaktion nicht ausgeschlossen werden. Im Fall von Wasser gibt es sicher keine sichtbaren Adsorbate, doch es genügt eine sehr dünne chemisorbierte Schicht, um den hier beobachteten Entalterungseffekt entstehen zu lassen.

Chao et al. untersuchten die Zeitabhängigkeit des Koerzitivfeldes nach Umpolen in LiTaO_3 [86]. Ihr Ergebnis ist gut vergleichbar mit den Ergebnissen zur Alterung in dieser Arbeit. Auch sie erhielten einen exponentiellen Verlauf. Durch Beleuchtung der Probe wurde der Alterungsprozeß beschleunigt, änderte jedoch nicht seinen generellen Verlauf. Ihren Schlußfolgerungen nach besteht im Inneren des Kristalls ein elektrisches Feld, das der spontanen Polarisation entgegengerichtet ist und aus dem depolarisierenden Feld sowie einem zeitabhängigen Raumladungsfeld be-

steht. Diese Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit den Resultaten, die für GMO und auch für SLN erhalten wurden.

Kapitel 5

Zusammenfassung

Die Wechselwirkungen von ferroelektrischen Domänenwänden (DW) mit mechanischen und elektrischen Defekten auf unterschiedlichen Längenskalen standen im Zentrum des Interesses. Die beiden Materialsysteme Gadolinium-Molybdat (GMO) und Lithium-Niobat (LN) waren für die durchgeführten elektrischen Schaltexperimente gut geeignet.

Vor allem GMO ist ein typisches Modellsystem und für grundlagenwissenschaftliche Untersuchungen bestens geeignet, da hier einzelne Domänenwände erzeugt werden können, deren eindimensionale Bewegung sich leicht analysieren läßt.

Alterung und Entalterung

Für einachsige ferroelektrische Kristalle wurde gezeigt, daß diese trotz potentieller vollständiger Kompensation durch die Elektroden altern und entaltern. Damit ist die Existenz einer dielektrischen Schicht zwischen dem ferroelektrischen Material und den Elektroden nachgewiesen. Innerhalb der Meßgenauigkeit der durchgeführten Experimente waren die Aktivierungsenergien für Alterung und Entalterung in GMO *gleich*, ebenso die jeweiligen Raten. Deshalb ist es naheliegend anzunehmen, daß der selbe Prozeß in umgekehrten Richtungen die beiden Phänomene hervorruft. Die Aktivierungsenergie von etwa 0,7 eV deutet auf elektronische Ladungsträger hin. Da über die Defektstruktur dieser Substanz wenig bekannt ist, können auch Protonen oder Sauerstoffleerstellen nicht ausgeschlossen werden.

Bei den Entalterungsmessungen von GMO mit höheren Zyklenzahlen und auch bei der Alterung von GMO bei längeren Alterungszeiten wird deutlich, daß tatsächlich zwei Prozesse für den Effekt verantwortlich sind. Durch die extrem kleine Zeitkonstante des zweiten, wesentlich langsameren Prozesses, konnte die über einen sehr langen Zeitraum eingeprägte Ursprungsposition der Domänenwand innerhalb der

Meßzeit nicht entaltert werden.

Für die Domänenwandgeschwindigkeit in GMO wurde gezeigt, daß diese vom Alterungszustand abhängt und mit fortschreitender Entalterung ansteigt. Es handelt sich somit um eine triebkraftabhängige Geschwindigkeit. Dadurch wird belegt, daß in GMO innere Felder vorhanden sind, deren Größe den Alterungszustand bestimmen.

In LN wurde bei zyklischem Schalten auch eine Entalterung vor allem des Vorwärtsschaltens festgestellt, die möglicherweise durch eine elektrochemische Oberflächenreaktion des Kristalls mit dem Elektrodengel hervorgerufen wurde. Dafür spricht die Beobachtung einer adsorbierten Schicht nach längerem Schalten, die besonders gut an den Kristallrandbereichen zu sehen ist, wo die Nukleation von Domänen mit umgekehrter spontaner Polarisierung auftritt. An der Grenze einer Domänenwand an der Kristalloberfläche wirken starke elektrische Felder auf das Elektrodengel. Es könnte sich dabei zersetzen und reaktive chemische Spezies bilden, die diese Schicht hervorrufen.

Wechselwirkung mit Defekten

In GMO wurden durch Laserablation zwei Arten künstlicher Defekte erzeugt. Zum einen wurden Löcher in die obere Elektrode eingebracht, um elektrische Defekte zu erhalten, zum anderen wurden seitlich in den Kristall Löcher eingebracht, die in erster Näherung nur mechanisch mit einer Domänenwand wechselwirken. Für mechanische Defekte wurde eine kleine Wechselwirkung mit der DW festgestellt, für elektrische Defekte eine starke, die mit zunehmender Defektgröße tendenziell zunimmt. Diese Feststellungen basieren auf Messungen der DW-Kinetik durch akustische Emissionen (AE) und ferroelektrische Barkhausen-Pulse (BHP) und wurden durch digitale Videoaufzeichnungen ergänzt. Die Ergebnisse stimmen qualitativ sehr gut mit Finite-Elemente-Modellierungen (FEM) der beiden Defekttypen in GMO überein.

In LN werden durch das wesentlich kompliziertere Schalten durch zweidimensionale DW-Bewegungen bedeutend höhere AE-Amplituden beobachtet, auch die Anzahl der Ereignisse ist viel größer.

Durch das Erzeugen feldreduzierender Defekte wurde das Schalten der Kristalle in diesem Defektbereich zu höheren Feldstärken verschoben. Somit ist aufgrund des reziproken piezoelektrischen Effekts die Dehnungskompatibilität des umgebenden Materials mit dem Material im Defektbereich nicht mehr gegeben und die AE-Amplituden wachsen signifikant für dieses Schalten bei hohen externen Feldern.

Literaturverzeichnis

- [1] T. Abraham. Applications, markets expand for piezoelectric ceramics. *Ceramic Bull.*, 79:45–47, 2000.
- [2] T. Utschig. Tagungsbericht: Materialforschungstag 2003 an der TU Darmstadt. *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.*, 35(3):163–164, 2004.
- [3] L.K. Anderson. Ferroelectrics in optical memories and displays: A critical appraisal. *Ferroelectrics*, 3:69–79, 1972.
- [4] L.K. Anderson. Optical applications of ferroelectrics. *Ferroelectrics*, 7:55–63, 1974.
- [5] R.C. Buchanan, editor. *Ceramic Materials for Electronics: Processing, Properties and Applications*, chapter 3. Marcel Dekker, New York, 1991.
- [6] L.A. Coldren and R.A. Lemons. Variable frequency SAW resonators on ferroelectric-ferroelastics. *Appl. Phys. Lett.*, 32(3):129–131, 1978.
- [7] D.C. Lupascu. *Fatigue in Ferroelectric Ceramics and Related Issues*. Springer-Verlag, Berlin, 2004.
- [8] S.L. dos Santos e Lucato, D.C. Lupascu, and J. Rödel. Crack initiation and crack propagation in partially electroded PZT. *J. Europ. Ceram. Soc.*, 21:1424–1429, 2001.
- [9] S.L. dos Santos e Lucato, D.C. Lupascu, M. Kamlah, J. Rödel, and C.S. Lynch. Constraint induced crack initiation at electrode edges. *Acta Mater.*, 49:2751–2759, 2001.
- [10] S.L. dos Santos e Lucato. *Constraint-Induced Crack Initiation at Electrode Edges in Piezoelectric Ceramics*. Shaker Verlag, Aachen, 2002.
- [11] D. Damjanovic. Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics. *Rep. Prog. Phys.*, 61:1267–1324, 1998.

- [12] A. Krishnan, M.M.J. Treacy, M.E. Bisher, P. Chandra, and P.B. Littlewood. Efficient Switching and Domain Interlocking Observed in Polyaxial Ferroelectrics. *Integr. Ferroel.*, 43:31–49, 2002.
- [13] J. Nuffer. *Schädigungsmechanismen in ferroelektrischer PZT-Keramik unter bipolarer elektrischer Zyklierung*. VDI Verlag, Düsseldorf, 2001.
- [14] Y. Xu. *Ferroelectric Materials and Their Applications*. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1991.
- [15] J.F. Nye. *Physical Properties of Crystals*. Clarendon Press, Oxford, 1985.
- [16] M.E. Lines and A.M. Glass. *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*. Clarendon Press, Oxford, 1977.
- [17] A.S. Sonin and B.A. Strukow. *Einführung in die Ferroelektrizität*. Akademie Verlag, Berlin, 1974.
- [18] N. Yamamoto, K. Yagi, and G. Honjo. Electron Microscopic Studies of Ferroelectric and Ferroelastic $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ (I). *phys. stat. sol. (a)*, 41:523–534, 1977.
- [19] N. Yamamoto, K. Yagi, and G. Honjo. Electron Microscopic Studies of Ferroelectric and Ferroelastic $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ (III). *phys. stat. sol. (a)*, 44:147–160, 1977.
- [20] J.R. Barkley, L.H. Brixner, E.M. Hogan, and R.K. Waring, Jr. Control and application of domain wall motion in gadolinium molybdate. *Ferroelectrics*, 3:191–197, 1972.
- [21] V.A. Meleshina, V.L. Indenbom, Kh.S. Bagdasarov, and T.M. Polkhovskaya. Domain boundaries, antiphase boundaries, and dislocations in gadolinium molybdate single crystals. *Kristallografiya*, 18:1218–1226, 1973.
- [22] S.A. Gridnev, B.M. Darinskii, and B.N. Prasolov. Internal friction mechanism in improper ferroelectric-ferroelastic $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$. *Ferroelectrics*, 48:169–173, 1983.
- [23] H.J. Borchardt and P.E. Bierstedt. Ferroelectric Rare-Earth Molybdates. *J. Appl. Phys.*, 38:2057–2060, 1967.
- [24] A. Kumada. Optical properties of gadolinium molybdate and their device applications. *Ferroelectrics*, 3:115–123, 1972.

- [25] B. Joukoff and G. Grimouille. Crystal growth and imperfections in gadolinium molybdate and other isotypic rare-earth molybdates. *J. Cryst. Growth*, 43:719–726, 1978.
- [26] U.T. Höchli. Elastic Constants and Soft Optical Modes in Gadolinium Molybdate. *Phys. Rev. B*, 6(5):1814–1823, 1972.
- [27] L.A. Coldren, R.A. Lemons, A.M. Glass, and W.A. Bonner. Electronically variable delay using ferroelastic-ferroelectrics. *Appl. Phys. Lett.*, 30(10):506–508, 1977.
- [28] E.T. Keve, S.C. Abrahams, and J.L. Bernstein. Ferroelectric Ferroelastic Paramagnetic Beta-Gd₂(MoO₄)₃ Crystal Structure of the Transition-Metal Molybdates and Tungstates. VI. *J. Chem. Phys.*, 54(7):3185–3194, 1971.
- [29] A. Kumada, H. Yumoto, and S. Ashida. Ferroelectric-Ferroelastic Crystal: Gd₂(MoO₄)₃. *J. Phys. Soc. Jpn., Suppl.*, 28:351–353, 1970.
- [30] W. Jeitschko. A Comprehensive X-ray Study of the Ferroelectric-Ferroelastic and Paraelectric-Paraelastic Phases of Gd₂(MoO₄)₃. *Acta Cryst.*, B28:60–76, 1972.
- [31] S.-I. Itoh. Acoustic anomalies and bilinear interactions below T₀ in Gd₂(MoO₄)₃. *Ferroelectrics*, 137:165–180, 1992.
- [32] B. Dorner, J.D. Axe, and G. Shirane. Neutron-Scattering Study of the Ferroelectric Phase Transition in Tb₂(MoO₄)₃. *Phys. Rev. B*, 6(5):1950–1963, 1972.
- [33] W. Kleber, H.-J. Bautsch, J. Bohm, and I. Kleber. *Einführung in die Kristallographie*. Verlag Technik GmbH, Berlin, 1990.
- [34] S. Kojima and T. Nakamura. Electro-optical properties of gadolinium molybdate. *Phys. Rev. B*, 18(1):453–458, 1978.
- [35] R.B. Flippen. Domain wall dynamics in ferroelectric/ferroelastic molybdates. *J. Appl. Phys.*, 46(3):1068–1071, 1975.
- [36] N. Yamamoto, K. Yagi, and G. Honjo. Electron Microscopic Studies of Ferroelectric and Ferroelastic Gd₂(MoO₄)₃ (II). *phys. stat. sol. (a)*, 42:257–265, 1977.
- [37] A.S. Sidorkin and B.M. Darinskii. Domain wall structure in a ferroelectric containing charged point defects. *Sov. Phys. Solid State*, 28(1):157–158, 1986.

- [38] A. Kumada. Domain switching in $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$. *Phys. Lett.*, 30A(3):186–187, 1969.
- [39] W.J. Merz. Domain Formation and Domain Wall Motions in Ferroelectric BaTiO_3 Single Crystals. *Phys. Rev.*, 95(3):690–698, 1954.
- [40] M. Takashige, S.-I. Hamazaki, N. Fukurai, F. Shimizu, and S. Kojima. Surface morphology of ferroelectric $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ observed by atomic force microscopy. *Ferroelectrics*, 203:221–225, 1997.
- [41] A.A. Berezhnoi, I.A. Velichko, Yu.V. Popov, and V.M. Fedulov. Switching dynamics of spontaneous birefringence in gadolinium molybdate crystals. *Opt. Spectrosc. (USSR)*, 42(6):655–657, 1977.
- [42] H.J. Borchardt and P.E. Bierstedt. $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$: A ferroelectric laser host. *Appl. Phys. Lett.*, 8(2):50–52, 1966.
- [43] M. Toda, S. Tosima, E. Shima, and T. Iwasa. Variable delay devices using ferroelastic and ferroelectric crystal $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$. *IEEE Trans. Sonics Ultrasonics*, SU-20(4):376–379, 1973.
- [44] M. Toda, S. Tosima, E. Shima, and T. Iwasa. Surface acoustic wave velocities on $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$. *Appl. Phys. Lett.*, 22(10):476–477, 1973.
- [45] A.N. Alekseev. Acoustodomain interaction in gadolinium molybdate single crystals and the prospects of technical applications. *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.*, 57(6):1037–1043, 1993.
- [46] K. Kitamura, J.K. Yamamoto, N. Iyi, and S. Kimura. Stoichiometric LiNbO_3 single crystal growth by double crucible Czochralski method using automatic powder supply system. *J. Cryst. Growth*, 116:327–332, 1992.
- [47] V. Gopalan, T.E. Mitchell, Y. Furukawa, and K. Kitamura. The role of non-stoichiometry in 180° domain switching of LiNbO_3 crystals. *Appl. Phys. Lett.*, 72(16):1981–1983, 1998.
- [48] K. Terabe, M. Nakamura, S. Takekawa, K. Kitamura, S. Higuchi, Y. Gotoh, and Y. Cho. Microscale to nanoscale ferroelectric domain and surface engineering of a near-stoichiometric LiNbO_3 crystal. *Appl. Phys. Lett.*, 82(3):433–435, 2003.
- [49] K.K. Wong, editor. *Properties of Lithium Niobate*. INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London, 2002.

- [50] S.C. Abrahams, J.M. Reddy, and J.L. Bernstein. Ferroelectric lithium niobate 3. Single crystal X-ray diffraction study at 24°C. *J. Phys. Chem. Solids*, 27:997–1012, 1966.
- [51] K. Buse, A. Adibi, and D. Psaltis. Non-volatile holographic storage in doubly doped lithium niobate crystals. *Nature*, 393:665–668, 1998.
- [52] K. Buse and E. Soergel. Holographie in Wissenschaft und Technik. *Physik Journal*, 2(3):37–43, 2003.
- [53] R.G. Batchko, V.Ya. Shur, M.M. Fejer, and R.L. Byer. Backswitch poling in lithium niobate for high-fidelity domain patterning and efficient blue light generation. *Appl. Phys. Lett.*, 75(12):1673–75, 1999.
- [54] V.Ya. Shur, E.L. Rumyantsev, E.V. Nikolaeva, E.I. Shishkin, R.G. Batchko, G.D. Miller, M.M. Fejer, and R.L. Byer. Regular ferroelectric domain array in lithium niobate crystals for nonlinear optic applications. *Ferroelectrics*, 236:129–144, 2000.
- [55] V.Ya. Shur, E.L. Rumyantsev, E.V. Nikolaeva, E.I. Shishkin, D.V. Fursov, R.G. Batchko, L.A. Eyres, M.M. Fejer, and R.L. Byer. Nanoscale backswitched domain patterning in lithium niobate. *Appl. Phys. Lett.*, 76(2):143–145, 2000.
- [56] V.Ya. Shur, A.L. Gruverman, V.P. Kuminov, and N.A. Tonkachova. Dynamics of plane domain walls in lead germanate and gadolinium molybdate. *Ferroelectrics*, 111:197–206, 1990.
- [57] C. Paz de Araujo, J.F. Scott, and G.W. Taylor, editors. *Ferroelectric Thin Films: Synthesis and Basic Properties*. Gordon and Breach, Amsterdam, 1996.
- [58] B.Ya. Shur, E.L. Rumyantsev, V.P. Kuminov, A.L. Subbotin, and E.V. Nikolaeva. Motion of a planar domain wall in the ferroelectric-ferroelastic gadolinium molybdate. *Phys. Solid State*, 41(1):112–115, 1999.
- [59] M. Grossmann, O. Lohse, D. Bolten, U. Boettger, T. Schneller, and R. Waser. The interface screening model as origin of imprint in $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ thin films. I. Dopant, illumination, and bias dependence. *J. Appl. Phys.*, 92(5):2680–2687, 2002.
- [60] M. Grossmann, O. Lohse, D. Bolten, U. Boettger, T. Schneller, and R. Waser. The interface screening model as origin of imprint in $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ thin films.

- II. Numerical simulation and verification. *J. Appl. Phys.*, 92(5):2688–2696, 2002.
- [61] M. Grossmann, O. Lohse, T. Schneller, D. Bolten, U. Boettger, J. Rodriguez Contreras, H. Kohlstedt, and R. Waser. Imprint in ferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ thin films with thin SrRuO_3 layers at the electrodes. *Integr. Ferroel.*, 37:205–214, 2001.
- [62] U. Robels and G. Arlt. Domain wall clamping in ferroelectrics by orientation of defects. *J. Appl. Phys.*, 73(7):3454–3460, 1993.
- [63] M. Dawber. *Charge Transport Properties of Ferroelectric Thin Film Memories*. Dissertation, University of Cambridge, UK, 2003.
- [64] G.I. Rosenman, V.V. Letuchev, Yu.L. Chepelev, O.V. Malyshkina, V.Ya. Shur, and V.P. Kuminov. Emission of electrons on switching of the $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ ferroelectric-ferroelastic in electric field. *Appl. Phys. Lett.*, 56(7):689–691, 1990.
- [65] W. Känzig. Space Charge Layer Near the Surface of a Ferroelectric. *Phys. Rev.*, 98:549–550, 1955.
- [66] M.E. Drougard and R. Landauer. On the Dependence of the Switching Time of Barium Titanate Crystals on Their Thickness. *J. Appl. Phys.*, 30(1):1663–1668, 1959.
- [67] G.W. Taylor and B.J. Lechner. Ferroelectric Properties of Stable and Metastable Phase-III KNO_3 . *J. Appl. Phys.*, 39(5):2372–2379, 1968.
- [68] H.Z. Jin and Jing Zhu. Size effect and fatigue mechanism in ferroelectric thin films. *J. Appl. Phys.*, 92(8):4594–4598, 2002.
- [69] V.Ya. Shur, E.L. Rumyantsev, E.V. Nikolaeva, E.I. Shishkin, and I.S. Baturin. Kinetic Approach for Describing the Fatigue Effect in Ferroelectrics. *Phys. Solid State*, 44(11):2145–2150, 2002.
- [70] V.Ya. Shur, E.L. Rumyantsev, E.V. Nikolaeva, E.I. Shishkin, and I.S. Baturin. Kinetic approach to fatigue phenomenon in ferroelectrics. *J. Appl. Phys.*, 90(12):6312–6315, 2001.
- [71] V.Ya. Shur, A.L. Gruverman, and E.L. Rumyantsev. Dynamics of domain structure in uniaxial ferroelectrics. *Ferroelectrics*, 111:123–131, 1990.

- [72] V.Ya. Shur, A.L. Gruverman, N.Yu. Ponomarev, E.L. Rumyantsev, and N.A. Tonkachyova. Fast reversal process in real ferroelectrics. *Integrated Ferroelectrics*, 2:51–61, 1992.
- [73] N.N. Bol'shakova, N.S. Komlyakova, G.M. Nekrasova, T.M. Polkhovskaya, and V.M. Rudyak. Investigation of the rearrangement of the domain structure of gadolinium molybdate single crystals. *Izv. Akad. Nauk. Ser. Fiz., Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR - Physical Series*, 45(9):1666–1671, 75–79, 1981.
- [74] V.Ya. Shur and E.L. Rumyantsev. Kinetics of ferroelectric domain structure: Retardation effects. *Ferroelectrics*, 191:319–333, 1997.
- [75] N. Balke. *Betrachtungen zur Alterung in ferroelektrischen Materialien*. Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt, 2003.
- [76] S.V. Kalinin, C.Y. Johnson, and D.A. Bonnell. Domain polarity and temperature induced potential inversion on the $\text{BaTiO}_3(100)$ surface. *J. Appl. Phys.*, 91(6):3816–3823, 2002.
- [77] D.C. Lupascu, V.Ya. Shur, and Shur A.G. Dynamics of a single-planar domain wall in ferroelectric-ferroelastic $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$. *Appl. Phys. Lett.*, 80(13):2359–2361, 2002.
- [78] D.C. Lupascu, T. Utschig, V.Ya. Shur, and A.G. Shur. The Dynamics of Domain Walls Determined from Acoustic Emission Measurements. *Ferroelectrics*, 290:207–215, 2003.
- [79] V.Ya. Shur, A.L. Gruverman, V.P. Kuminov, and N.A. Tonkachyova. Dynamics of incoherent domain walls in gadolinium molybdate. *Ferroelectrics*, 130:341–346, 1992.
- [80] H.D. Kürsten, J. Bohm, C. Scheiding, and H. Blumberg. Zu einigen Eigenschaften des polaren Gadoliniummolybdats (I) Optische Untersuchungen zum Umschaltverhalten. *Kristall und Technik*, 8:303–309, 1973.
- [81] A.S. Bhalla and L.E. Cross. Interactions between orthogonal domain walls in gadolinium molybdate. *Ferroelectrics*, 36:403–406, 1981.
- [82] G.P. Morosova and O.Yu. Serdobolskaja. Acoustical emission by switching gadolinium molybdate. *Ferroelectrics*, 75:449–453, 1987.

- [83] M.J. Hoffmann, M. Hammer, A. Endriss, and D.C. Lupascu. Correlation between microstructure, strain behavior, and acoustic emission of soft PZT ceramics. *Acta mater.*, 49:1301–1310, 2001.
- [84] R. Williams. Surface layer and decay of the switching properties of barium titanate. *J. Phys. Chem. Solids*, 26:399–405, 1965.
- [85] M.C. Wengler, M. Müller, E. Soergel, and K. Buse. Poling dynamics of lithium niobate crystals. *Appl. Phys. B.*, 76:393–396, 2003.
- [86] S. Chao, W. Davis, D.D. Tuschel, R. Nichols, M. Gupta, and H.C. Cheng. Time dependence of ferroelectric coercive field after domain inversion for lithium-tantalate crystal. *Appl. Phys. Lett.*, 67(8):1066–1068, 1995.

Verwendete Abkürzungen und Symbole

PZT = $\text{Pb}(\text{Zr}_x \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$	Blei-Zirkonat-Titanat
ICE	Inter City Express, Hochgeschwindigkeitszug der Deutschen Bahn AG
US = Ultraschall, Schallfrequenz jenseits des menschlichen Hörbereichs, $f > 20 \text{ kHz}$	
f	Frequenz, $[f] = \text{Hz}$
GMO = $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$	Gadolinium-Molybdat
(S)LN = LiNbO_3	(Stöchiometrisches) Lithium-Niobat
LT = LiTaO_3	Lithium-Tantalat
DW = Domänenwand, Bereich zwischen zwei Kristallbereichen mit verschiedenen Richtungen spontaner Polarisierung (ferroelektrische Domänen)	
$\varepsilon_0 = 8,854187871 \cdot 10^{-12} \frac{\text{A}\cdot\text{s}}{\text{V}\cdot\text{m}}$	Dielektrizitätskonstante des Vakuums
δ_{ij} mit $\delta_{ij} = 1$ für $i = j$ und $\delta_{ij} = 0$ für $i \neq j$	Kronecker-Symbol
BHP	Ferroelektrischer Barkhausen-Puls
TEM	Transmissions-Elektronen-Mikroskopie
AE	Akustische Emission
f_g	Grenzfrequenz eines Filters, $[f_g] = \text{Hz}$
$k_B = 1,380658 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$	Boltzmann-Konstante
PTFE	Poly-Tetrafluor-Ethylen (z.B. Teflon)
EKG	Elektrokardiogramm (zeitlicher Verlauf der elektrischen Herzsignale)
$e = 1,60217733 \cdot 10^{-19} \text{ C}$	Elementarladung
A^{**}	Effektive Richardson-Konstante
$A^* \approx 6 \cdot 10^{-3} \text{ A/m}^2\text{K}^{-2}$	Richardson-Konstante
FERAM	Ferroelectric Random-Access-Memory (nicht-flüchtiger Speicher)
FEM	Finite-Elemente-Modellierung

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name:	Thomas Utschig
Geburtsdatum:	04. November 1975
Geburtsort:	Bensheim an der Bergstraße
Familienstand:	Verheiratet mit Dr. Elena Groznaya

Ausbildung

Goethe-Gymnasium , Bensheim an der Bergstraße	(09.86 - 05.95)
Technische Universität Darmstadt	(10.95 - 04.05)
Diplom-Ingenieur (Materialwissenschaft)	(11.01)
Doktor-Ingenieur (Materialwissenschaft)	(04.05)

Berufserfahrung

Technische Universität Darmstadt , Wiss. Mitarbeiter	(02.02 - 04.05)
Ural State University , Ekaterinburg, Gastwissenschaftler	(03.04 - 05.04)
Degussa-Hüls AG , Hanau, Edelmetall F&E, Diplomand	(05.01 - 11.01)
IIT Madras , Chennai, Dept. of Chemistry and RSIC, DAAD-Stipendiat	(09.00 - 12.00)
Technische Universität Darmstadt , Wiss. Hilfskraft	(05.98 - 07.00)

Veröffentlichungen

- D.C. Lupascu, T. Utschig, V.Ya. Shur, A.G. Shur, "The Dynamics of Domain Walls Determined from Acoustic Emission Measurements", *Ferroelectrics* 290, 207-215 (2003)
- T. Utschig, M. Schwarz, G. Miehe, E. Kroke, "Synthesis of carbon nanotubes by detonation of 2,4,6-triazido-1,3,5-triazine in presence of transition metals", *Carbon* 42, 823-828 (2004)
- V.Ya. Shur, E.V. Nikolaeva, E.I. Shishkin, I.S. Baturin, A.G. Shur, D.C. Lupascu, T. Schlegel, T. Utschig, "De-Aging due to Domain Wall Motion in $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ during Cyclic Switching", *J. Appl. Phys.* (2004), eingereicht
- L. Zhou, R. Zuo, G. Rixecker, A. Zimmermann, T. Utschig, F. Aldinger, "Electric fatigue in antiferroelectric PZST ceramics", *J. Appl. Phys.* (2004), eingereicht
- D. Schrade, R. Mueller, D. Gross, T. Utschig, D.C. Lupascu, "Interaction of Domain Walls and Defects in Ferroelectric Materials", *Mech. Mater.* (2004), eingereicht

Vorträge

D.C. Lupascu, T. Utschig, V.Ya. Shur, "Dynamics of Single and Multiple Domain Walls Studied by Acoustic Emission", Abstracts of 7th International Symposium on Ferroic Domains and Mesoscopic Structures, September 15-19, 2002, pp. A2P12

V.Ya. Shur, E.V. Nikolaeva, A.G. Shur, Y.V. Vitrov, P.V. Samarin, D.C. Lupascu, T. Utschig, "Jerky Domain Wall Motion and Barkhausen Noise in Gadolinium Molybdate Single Crystals", Abstracts of 10th European Meeting on Ferroelectricity, August 03-08, 2003, pp. 307

V.Ya. Shur, E.V. Nikolaeva, E.I. Shishkin, I.S. Baturin, D.C. Lupascu, T. Utschig, "Wake-up Effect in Gadolinium Molybdate: Self-consistent Domain Wall Motion during Cyclic Switching", Abstracts of 4th International Seminar on Ferroelastic Physics, September 15-18, 2003, pp. 25

V.Ya. Shur, E.V. Nikolaeva, E.I. Shishkin, A.G. Shur, A.P. Chernykh, Y.V. Vitrov, P.V. Samarin, D.C. Lupascu, T. Utschig, "Barkhausen Noise and Jerky Domain Wall Motion in Gadolinium Molybdate and Lithium Tantalate", Abstracts of 4th International Seminar on Ferroelastic Physics, September 15-18, 2003, pp. 75

V.Ya. Shur, E.V. Nikolaeva, I.S. Baturin, D.C. Lupascu, T. Utschig, "Wake-up and Fatigue Effect during Cyclic Motion of the Single Plane Domain Wall in GMO", Abstracts of The 8th International Symposium on Ferroic Domains and Micro- to Nanoscopic Structures, August 24-27, 2004, eingereicht